

PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND 53.

1. *Ueber reines Wasser; von F. Kohlrausch und Ad. Heydweiller.*

(Der k. Preussischen Akademie der Wissenschaften im Auszug vorgelegt am 29. März 1894.)

Wasser, welches in der Luft destillirt ist, zeigt auch bei Anwendung der grössten Vorsichtsmaassregeln eine electricische Leitfähigkeit (bei 18°; Quecksilber als Einheit) nicht unter¹⁾

$$0,7 \cdot 10^{-10}.$$

Destillation in einem Vacuum von etwa 0,01 mm Hg führte dagegen zu²⁾

$$0,25 \cdot 10^{-10};$$

die Untersuchung wurde aber durch die Löslichkeit des Glases behindert. Da das damals, vor zehn Jahren, gebrauchte Gefäss durch ständige Füllung mit Wasser erheblich verbessert worden ist, so haben wir den Versuch, reines Wasser zu erhalten, erneuert, und mit gutem Erfolge.

Wir sind jetzt zu einem sechsmal kleineren Leitvermögen gelangt, nämlich zu

$$0,04 \cdot 10^{-10}.$$

Die Temperatur beeinflusst diesen Werth in hohem Maasse, so dass derselbe bei 0° etwa 0,014, dagegen bei 50° 0,18 wird.

1) F. K., Pogg. Ann. Erg. Bd. 8. p. 1. 1876.

2) F. K., Wied. Ann. 24. p. 48. 1884. Wenn nichts anderes bemerkt wird, so gelten die in dem vorliegenden Aufsatz mitgetheilten Leitfähigkeiten stets für 18°. — Der Werth 0,25 war wieder nur als eine obere Grenze aufzufassen. Wenn hin und wieder ein anderer Gebrauch von demselben gemacht worden ist, so lag eine Berechtigung dafür nicht vor. Aus den damaligen Beobachtungen verschiedener Destillate bei zufällig gegebenen verschiedenen Temperaturen auf den Einfluss der letzteren zu schliessen, war noch gewagter, wie man aus dem Aufsatz selbst übrigens schon sehen konnte.

Einen grossen Temperatureinfluss hat nun die Dissociationstheorie voraus gesagt.¹⁾ Wir haben die van'tHoff'sche Dissociationsformel auf unsere Beobachtungen angewandt, wobei neue Bestimmungen der Beweglichkeit von H und OH in verschiedenen Temperaturen zu Grunde gelegt wurden. Die Uebereinstimmung ist eine überraschend grosse.

Daran anschliessend machen wir zum Schluss den Versuch, den in unserem Wasser noch vorhandenen Einfluss von Verunreinigungen auf das Leitvermögen zu eliminiren, und zwar auf Grund eines dem Temperaturcoefficienten mit zunehmender Verunreinigung empirisch zukommenden Ganges und des theoretischen Temperaturcoefficienten. Diese Betrachtung führt zu einem Leitvermögen des reinen Wassers gleich

$$0,036 \cdot 10^{-10},$$

sodass die Extrapolation von unserem besten Wasser aus nur 10 Proc. beträgt und wohl nur einen unerheblichen Fehler bewirken kann.

Der Rest von fremden Bestandtheilen in unserem Wasser ist danach nur auf einige Tausendtel Milligramm im Liter zu schätzen. Die Kleinheit dieser Zahl wird z. B. dadurch illustriert, dass sie etwa 10 000mal kleiner ist, als das von Wasser aus der Atmosphäre absorbierte Luftgewicht.

Den Abschluss bildet eine Tabelle über den auf den obigen Grundlagen gefundenen Dissociationsgrad des Wassers bei verschiedenen Temperaturen.

Neu und von Interesse ist noch erstens der Einfluss der *Berührung mit der Luft* auf die Leitfähigkeit des Wassers; zweitens eine merkwürdige bedeutende, *vorübergehende Vermehrung, welche das Leitvermögen durch dauernden Stromschluss erfahren kann*. Diese beiden Punkte sind künftig noch eingehender zu behandeln.

Nicht überflüssig ist ferner hervorzuheben, dass das *Ohm'sche Gesetz* auch für reines Wasser seine Gültigkeit bewahrt.

1. Zeit-Einfluss des Glases auf das Wasser.

Bezüglich des Vacuumdestillators wird man für unsere Zwecke das Glas nicht umgehen können. Seit der früheren

1) Arrhenius, Stockholmer Förhandl. p. 95. 1893; Ztschr. f. phys. Chem. 11. p. 805. 1893.

Arbeit sind in der Herstellung guter Gläser erhebliche Fortschritte gemacht worden. Trotzdem ist es uns nicht gelungen, mit Destillirvorrichtungen neueren Datums zu befriedigenden Resultaten zu gelangen. Freilich sind die besten Sorten wegen ihres Wärmeausdehnungscoefficienten leider für das Einschmelzen von Platin und damit für unsere Zwecke ungeeignet.

Es war nur das alte, jetzt 10 Jahre lang gewässerte Glas, welches sich bewährte, und zwar von den beiden damals gebrauchten Gefässen nur das eine Exemplar (Fig. 1, p. 5). Wir wollen hier gleich über den Zustand des Wasservorrathes in diesem Gefässe berichten, den man von Zeit zu Zeit untersuchte, nachdem man das Ganze gemischt hatte. Das Leitvermögen betrug:

Füllung A			Füllung B		
1893 Oct. 25	0,28	$\cdot 10^{-10}$	1894 Jan. 5	0,17	$\cdot 10^{-10}$
1893 Dec. 1	0,49		1894 Jan. 20	0,40	
1894 Jan. 4	0,87		1894 März 2	1,07	
Mittl. tägl. Zunahme = + 0,009 $\cdot 10^{-10}$			+ 0,017 $\cdot 10^{-10}$		

Und zwar wurden in diesen Zeiträumen mit Füllung A etwa 20, mit B etwa 50 Destillationen mit je viertel- bis halbstündiger Erwärmung auf 35 bis 55° und sonst noch viele Erwärmungen vorgenommen. Wegen der durchschnittlich höheren Temperaturen bei Füllung B ist der Zuwachs hier grösser.

Die bei gewöhnlicher Temperatur in dem Electrodengefäss gelegentlich länger stehenden Destillate, etwa 15 cm, zeigten eine tägliche Vermehrung des Leitvermögens zwischen 0,007 und 0,010, im Mittel um $0,009 \cdot 10^{-10}$. Hiernach sind vorkommendenfalls kleine Zeitcorrectionen angebracht worden. Die benetzte Glasfläche hatte etwa 35 cm². Vergleicht man diese Zahlen mit anderen Beispielen¹⁾, so findet man, dass nur ein Theil der in der letzten Zeit dargestellten Specialgläser den Vergleich aushält. Man sieht also, wie jahrelanges Auswässern einer Glasfläche die Löslichkeit fast auf Null herabdrücken kann.

Dass dies andererseits nicht mit allen Gläsern gelingt,

1) F. K., Wied. Ann. 44. p. 584. 1891.

zeigt das andere Exemplar der Destillirvorrichtungen, dessen Löslichkeit nach eben so hartnäckigem Auswässern immer noch eine relative grosse ist, sodass es für uns unbrauchbar war.

2. Die Reinigung von Wasser durch Ausfrieren.

Die Destillation des Wassers in der Luft lässt zweifellos in dem Destillate flüchtige, also für unseren Zweck besonders nachtheilige, fremde Bestandtheile zurück (wie man daraus sehen kann, dass ein noch so gutes destillirtes Wasser, wenn man von ihm aus destillirt, immer ein schlechtes Anfangsproduct liefert). Da es nun wahrscheinlich ist, dass die von Nernst¹⁾ empfohlene Reinigung durch Ausfrieren diese Verunreinigungen theilweise beseitigen wird, so haben wir für die Füllung unseres kleinen Destillirkolbens nur Wasser benutzt, welches man nach dem Destilliren ein- oder zweimal in einer guten Flasche mit Helmverschluss hatte ausfrieren²⁾ und dann in mässiger Temperatur wieder zergehen lassen.

Verbessert wurde das ursprüngliche Wasser ($K \cdot 10^{10} = 1$) hierdurch in der Regel; aber nicht sehr bedeutend, nämlich nicht unter $K \cdot 10^{10} = 0,8$. Schütteln dieses Productes vor der Wasserluftpumpe verminderte das Leitvermögen 1 einmal auf 0,72. Entweder also beseitigt das Ausfrieren die flüchtigen fremden Stoffe doch nicht so vollständig oder es werden solche aus der Luft sehr rasch wieder aufgenommen (vgl. auch § 4).

Wenn also hiernach das Ausfrierenlassen einem guten Destillat nicht mehr viel genützt hat, so wird ersteres, vorsichtig gehandhabt, doch in Ermangelung einer guten Destillir-einrichtung dazu dienen können, schlechteres Wasser erheblich zu verbessern.

Als überraschendes Beispiel der Art soll noch mitgetheilt werden, dass gewöhnliches *Natur-Eis* geschmolzen ein Leitver-

1) Nernst, Zeitschr. f. physik. Chemie 8. p. 120. 1891.

2) Um das leicht vorkommende Zerspringen der Flasche zu vermeiden, muss man den, in einer Kältemischung vor sich gehenden Gefrierprocess nicht unterbrechen, darf z. B. bei dem gelegentlichen Herausnehmen der Flasche zum Zwecke des Nachsehens dieselbe nicht unten mit der Hand berühren. Wenn auch nur an einer kleinen Stelle der Wandung Eis geschmolzen ist, so tritt bei dem Wiedererstarren dort leicht eine Zerdrückung ein.

mögen $2 \cdot 10^{-10}$ zeigte, kleiner als der durchschnittliche Betrag destillirten Wassers sein dürfte. Das Wasser, aus welchem jenes Eis ausgefroren war, hatte sicher über $300 \cdot 10^{-10}$ gehabt.

3. Der Destillirkolben.

Eine Kugel und ein kleineres Gefäß mit Platinelectroden sind durch eine Röhre mit verticalem T-Ansatz verbunden, der zum Füllen dient. Ein an denselben seitlich angeblasenes Rohr dient zum Anschmelzen an die Glasfeder, welche zur Quecksilberluftpumpe führt.

Fig. 1 ist das alte, von uns meistens gebrauchte Gefäß im fertigen Zustande; Fig. 2 eine neue Form im Zustande vor dem Anschmelzen und Füllen, die wir herstellen liessen, erstens, um weniger enorme Widerstände zu bekommen, und

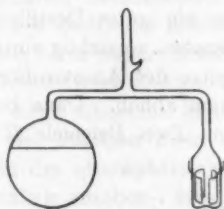


Fig. 1.

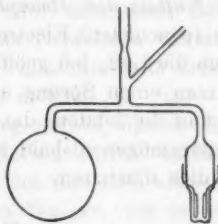


Fig. 2.

zweitens, um von dem Destillate eine beträchtliche Menge rückdestilliren zu können (§ 9).

Die Electroden waren in 1 platinirt, in 2 blank.

Widerstands-Capacität des Gefäßes. Dieselbe wurde mit verdünnten KCl-Lösungen ($\frac{1}{100}$ und $\frac{1}{50}$ norm.) für Nr. 1, gefüllt, zu 0,00001733, nach dem Schluss der Versuche durch Vergleich mit einem bekannten Gefäß zu 0,00001732 S.E. bestimmt, mit einer Unsicherheit etwa von $\pm \frac{1}{2}$ Proc. Für verschiedene Füllungshöhen über den Electroden wurde ferner aus Beobachtungen eine Tabelle entworfen, die aber hier nur bei einigen Vorversuchen gebraucht wird. Alle Werthe stimmten noch gut mit den vor 10 Jahren überein.

Angaben für die anderen Gefäße sind unnöthig.

4. Der Einfluss der atmosphärischen Luft auf das Wasser.

Die diesbezüglichen Erfahrungen haben uns überrascht.

1. *Verbesserung des Wassers durch das Evacuiren.* Durch die Manipulation des Einfüllens war das Wasser im Destillirkolben in der Regel wieder auf etwa $K = 10^{-10}$ gestiegen. War dasselbe dann vor der Quecksilberluftpumpe (§ 5) $1\frac{1}{2}$ bis $1\frac{1}{2}$ Stunden unter Erwärmung auf 30° bis 40° evacuirt gewesen, so fand man das Leitvermögen auf 0,2, ja einmal auf $0,17 \cdot 10^{-10}$ vermindert, was um so auffälliger ist, als die Glaslösung durch das Erwärmen bedeutend vermehrt sein musste.

Man kann hieraus entnehmen, dass das Leitvermögen eines guten destillirten Wassers grösstentheils von flüchtigen fremden Stoffen herrührt.

2. *Einfluss der Atmosphäre auf reines Wasser.* Man hatte in dem (evacuirt) Electrodengefäss ein gutes Destillat und liess nun die Luft, bei geöffnetem Fenster, vorsichtig eintreten, indem man einen Sprung an der Spitze des Ansatzrohres bewirkte und die letztere dann behutsam abhob. Dann begann das Leitvermögen alsbald zu steigen. Zwei Beispiele (Tab. I) mögen dies illustriren.

Tabelle I.

Bei $14,6^\circ$:		Bei 16° :	
min		min	
0	$K \cdot 10^{10} = 0,100$	0	$K \cdot 10^{10} = 0,047$
4	0,129	0,5	ganz kleine Oeffnung 0,050
9	0,148	2	0,063
18	0,189	5	0,072
14,5	geschüttelt 0,216	6	kurz geschüttelt 0,100
18,5	viel geschüttelt 0,350	8,7	viel " 0,223
23	" " 0,418	15	" " 0,310
68	ruhig gestanden 0,431	22	ruhig gestanden 0,310
71	viel geschüttelt 0,463	128	" " 0,319
118	" " 0,532	275	" " 0,364
	bei 18° 0,58	284	viel geschüttelt 0,384
		300	grosse Oeffnung 0,385
		365	ruhig gestanden 0,42
		490	geschüttelt 0,46
		17 ^h bis 21 ^h	0,56
		Durch Temperatur-Differenz eine Circulation der Luft bewirkt	
		29 ^h	0,58
		42 ^h	0,59
			bei 18° 0,62

Man wird hieraus den nämlichen Schluss ziehen wie aus Nr. 1, nämlich: die blosse Berührung reinen Wassers mit der Atmosphäre bewirkt ein Leitvermögen $0,5$ bis $0,6 \cdot 10^{-10}$.

Um zu entscheiden, ob dies bloß von der atmosphärischen Kohlensäure herrührt, die nach den Bunsen'schen Absorptionszahlen zu etwa $0,8$ mg/l aufgenommen werden würde, müsste man das Leitvermögen kennen, welches im Wasser durch eine gemessene Spur CO_2 bewirkt wird. Oder man müsste kohlensäurefreie Luft Zutreten lassen und deren Einfluss beobachten.

Nach § 8 würde man nicht für unmöglich halten, dass schon die Sauerstoffabsorption das Leitvermögen beeinflusst.

Die gemachten Erfahrungen werden hoffentlich dazu beitragen einer anderen Frage näher zu treten, nämlich nach der Ursache der bekannten Depression des Leitvermögens sehr verdünnter, insbesondere saurer oder alkalischer Lösungen; eventuell auch, das letztere von der Depression befreit zu ermitteln, ohne welche Kenntniss eine abschliessende Erforschung der Ionen-Geschwindigkeiten nicht möglich ist.

Wenn einerseits künstlich hergestelltes Wasser die Reinheit des unsrigen nicht erreicht haben dürfte, so kann man wegen des atmosphärischen Einflusses nun auch als sehr wahrscheinlich ansehen, dass so reines Wasser, wie es durch die Destillation im Vacuum erhalten worden ist, auch in der Natur nicht vorkommt. Denn nach § 14 wird man eine Leitfähigkeit $0,6 \cdot 10^{-10}$ auf Verunreinigungen von fast 150fachem Betrage derer in unserem reinsten Wasser zurückführen, so dass selbst atmosphärische Niederschläge in vielen Meilen Höhe stärker verunreinigt sein werden, als das Destillat im Vacuum.

5. Das Evacuiren.

An eine Quecksilberluftpumpe wurde ein flaches Doppelgefäß mit reiner concentrirter Schwefelsäure mittelst einer Kundt'schen Glasfeder angeschlossen. Die Schliffe an der Pumpe waren mit der von Röntgen empfohlenen Mischung aus gleichen Theilen Wachs und Vaseline gedichtet, welche weniger flüchtige Theile enthält, als das gebräuchliche Luftpumpenfett. An den Zu- und Ableitungsschliff des Schwefel-

säuregefäßes selbst kamen die sehr zweckmässigen Quecksilberdichtungen nach Lehmann und Kahlbaum.¹⁾

Die Schwefelsäure hat eine Oberfläche von etwa 150 qcm. Sie wurde unter gelegentlichem Erwärmen auf 30° bis 40° zunächst 1 bis 3 Tage für sich evacuirt; eine Vorsichtsmaassregel, die nicht überflüssig zu sein schien, denn die Säure gab merkliche Mengen von Gas ab. Während des späteren Auspumpens des Wassergefäßes kühlte man sie mit Eis.

Der kleine Destillirkolben (§ 3) wurde mittelst seines seitlichen Ansatzes durch eine 3 m lange Glasfeder mit dem einen Schliff des Schwefelsäuregefäßes verbunden und blieb dann noch einmal einige Zeit mit einem guten Wasser ganz gefüllt stehen.²⁾ Nach dessen Entleerung füllte man durch das verticale Rohr das ausgefrorene Versuchswasser ein und zog das Rohr mit der Stichflamme ab.

Das Wassergefäß wurde nun an die Schwefelsäure angeschlossen. Der Weg vom Wasser bis zu der Säure betrug wie gesagt 3 m, von da zur Luftpumpe 2 m. Da nun sofort mit dem Evacuiren begonnen wurde und da bis zum Schluss ein kräftiger Dampfstrom von dem Wasser ausging, so ist das Herübertreten flüchtiger Bestandtheile von der Säure oder den Hähnen zum Wasser ausgeschlossen gewesen.

Man evacuirt dann, während das Gefäß mit einer Flamme oder in einem Wasserbade auf 30° bis 40° erhalten wurde, längere Zeit, jedenfalls so lange, bis keine merkliche Gasmenge mehr entwich, und schmolz das Seitenrohr des Gefäßansatzes ab. Bei den beiden Füllungen A und B unseres alten Gefäßes dauerte der Vorgang $\frac{1}{2}$ bzw. $1\frac{1}{2}$ Stunden; $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{5}$ der Wassermenge mag dabei fortgegangen sein.

Das erzielte Vacuum. Dasselbe kann man einfach schätzen: Man erwärmt die Kugel einige Minuten lang mit der Hand; dabei nimmt das abdestillirende Wasser die ganze Luft mit in

1) O. Lehmann, Zeitschr. f. Inst. 2. p. 83. 1882; Kahlbaum, ibid. 14. p. 21. 1894.

2) Bei einigen von den späteren Versuchen mit neuen Glaskolben wurde diesem Vorspülwasser, um Kohlensäure sicherer zu beseitigen, etwa $\frac{1}{100\,000}$ Aetzkali zugesetzt. Da die neuen Kolben aber an sich keine guten Resultate gaben, so bleibt unentschieden, ob eine solche Maassregel anzurathen ist.

das Electrodengefäss, wo man sie absperrt und die Grösse der unter den Druck der Wassersäule gesetzten Luftblase schätzt. Bei der ersten Füllung (A) z. B., welche $\frac{1}{2}$ Stunde vor der Quecksilberpumpe evacuirt war, umfasste die Blase unter 18 cm Wasserdruck oder 1,3 cm Quecksilberdruck etwa $\frac{1}{2}$ ccm. Das entspricht also $\frac{1}{120}$ ccm atmosphärischer Luft, oder da der wasserfreie Raum etwa 150 ccm betrug, einem Vacuum von $\frac{1}{18000}$ Atm. oder 0,04 mm Quecksilberdruck.

Bei der Füllung B (Dauer des Erwärmens $1\frac{1}{2}$ St.) war die ebenso gemessene Luftblase nur etwa 2 cbmm gross, was also ein Vacuum von etwa 0,0002 mm Hg bedeutet.

Ein anderes Gefäss gelang es einmal bis zu einer Luftblase, die nur auf $\frac{1}{8}$ cbmm geschätzt wurde, zu evacuiren. Diese wurde unter dem Wasserdruck bald, unter der Wirkung eines Wasserstosses sogar momentan, absorbirt.

6. Die Destillation im Vacuum.

Das leere, eventuell mit einem Vordestillat gespülte Electrodengefäss kommt in eine Kältemischung von -2° bis -7° , die Kugel mit dem Wasser in ein Bad von 35 bis 52° . Das Eis wurde etwas bewegt, um das Abschmelzen zu verhindern. Wollte man voll destilliren, so wurde auch die Biegung am Halse mit Eisstücken bedeckt. Das Verbindungsrohr war natürlich auf der Seite der Kugel etwas nach unten geneigt.

Die Destillation war je nach der Temperatur in einer Viertelstunde bis halben Stunde beendet. Sieden trat ebenso wenig ein wie Gefrieren.

Schliesslich bevorzugten wir die grossen Temperaturdifferenzen, welche Zeit sparten und mindestens keine schlechteren Resultate gaben als die kleinen. Die besten Destillate wurden bei etwa $+50$ und -7° erhalten.

Alsdann kühlte man im Wasserbade oder unter der Wasserleitung, wobei man aber bei grosser Temperaturdifferenz nicht zu stark schütteln darf, damit nicht stossweises Sieden und Ueberspritzen eintritt.

Nach längeren Pausen ist es gut, den Hals des Electrodengefässes und seine Biegung einige Zeit vorzuwässern. Es scheint sich durch die Feuchtigkeit eine Schicht löslicheren

Glases zu bilden, die nicht ganz rasch abgespült wird. Einige hunderttausendstel Milligramm genügen, um eine merkliche Verschlechterung des Destillates zu bewirken. Wenigstens haben wir so schliesslich die oft beobachtete Thatsache erklärt, dass nach einer Pause von mehreren Tagen erst etwa die dritte Destillation das erreichbare kleinste Leitvermögen gab.

7. Die Widerstandsbestimmung.

Das Gefäss ist im Petroleumbade mit Thermometer untergetaucht. 10 bis 12 min etwa waren nothwendig, um grössere Temperaturverschiedenheiten auszugleichen.

Da Widerstände bis über 10.10⁶ Ohm zu messen waren, so konnte man nicht mehr sicher mit Wechselströmen beobachten.¹⁾ Es wurde daher ein sehr empfindliches Galvanometer mit leichtem, nach W. Thomson mit Magneten beklebtem und luftgedämpftem Spiegelchen von etwa $\frac{2}{3}$ sec Schwingungsdauer in die Brücke eingeschaltet und die Messung mit ganz kurzen Stromstössen (< 0,1 sec) ausgeführt. Der Brückendraht auf Marmorwalze war 3 m lang, hatte 12 Ohm Widerstand und war auf der Seite des Wassers durch einen neunfachen angeschalteten Widerstand vergrössert. Auf der anderen Seite befand sich als Vergleichswiderstand in der Regel ein Stück von 30 000 Ohm, aus 0,07 mm dickem Nickelindraht (Obermaier in Nürnberg) nach Chaperon sorgfältig unifilar abwechselnd gewickelt.

Selbstinduction und Capacität dieses Widerstandes waren unmerklich. Die Polarisation der Electroden störte auch in keiner Weise, was bei der Schwäche der Ströme durch das Wasser zu erwarten war. Die kurzen Ströme brachten überhaupt keine wahrnehmbare Polarisation zu Stande. Man wechselte übrigens mit der Stromrichtung oft ab.

Aus der Widerstandscapacität des Gefässes und der Cohn-Arons'schen Dielectricitätsconstante des Wassers berechnet sich die electrostatische Capacität unserer Electroden im Wasser ungefähr gleich 40 cm. Diese hätte man compensiren können; das war indessen nicht einmal nöthig, da bei der Nebenschaltung eines Luftcondensators von dreifacher Capacität noch kein Einfluss der letzteren zu spüren war.

1) F. K., Wied. Ann. 49. p. 225. 1893.

Von der Abwesenheit von Fehlerquellen überzeugten wir uns noch durch die Ersetzung unseres Stromschlüssels durch den bekannten Doppelschlüssel der Brücke, der dieselben Resultate gab.

Diese Einzelheiten sind hier aufgeführt, da nach der früheren Anwendung des gleichen Verfahrens vor 10 Jahren Bedenken gegen dasselbe ausgesprochen wurden, die aber bei so grossen Widerständen völlig unbegründet sind.¹⁾

Für Isolation wurde durch Kochen der Stromschlüssel in Paraffin gesorgt und auch die nothwendigen Isolationen an der Brückenverbindung wurden oft geprüft und tadellos befunden.

Als Stromerreger dienten in der Regel 16 Volt einer Spamer'schen Chromsäurebatterie.

Es war merklich gleichgültig für die gefundene Brückeneinstellung, ob man bis zu 4 Volt hinunter oder bis zu 120 Volt hinaufstieg, sodass also das *Ohm'sche Gesetz innerhalb dieser Grenzen (d. h. etwa 3 bis 100 Volt/cm) auch für das reine Wasser gültig erscheint.*

Eine Fehlerquelle ganz unerwarteter Art, nämlich eine Widerstandsverminderung, welche durch dauernden Stromschluss eintritt (§ 8), bemerkten wir sehr bald und vermieden dieselbe durch ganz kurzen Schluss. Wenn aus Versehen die Verbindung einmal längere Zeit gedauert hatte, so wurde der Versuch abgebrochen.

8. Ueber die durch längeren Stromschluss bewirkte Widerstandsverminderung des Wassers.

Die soeben als eine zu vermeidende Fehlerquelle erwähnte, ganz überraschende Erscheinung verdient offenbar eine grössere Aufmerksamkeit. Es möge hier vorläufig eine Aufzählung einiger von uns beobachteter Thatsachen Platz finden.

Es handelt sich dabei offenbar um eine wirkliche Aenderung des Leitvermögens, denn die Bestimmung des Widerstandes so beeinflussten Wassers mit verschiedenen electromotorischen Kräften oder auch mit Wechselströmen führte zu merklich denselben Zahlen. Wir wollen die beobachteten Aenderungen

1) Foussereau, Thèses etc. p. 62. Paris 1885.

der Stromstärke, welche bei längerem Schluss einer constanten Säule durch das Wasser eintraten, deswegen gleich so interpretiren.

Die Zunahme des Leitvermögens konnte über 100 Proc. betragen.

Nach Aufhören des Stromes verliert sich die Steigerung des Leitvermögens allmählich und scheint nach längerer Zeit, unter Umständen mehreren Stunden, ganz zu verschwinden.

Schütteln beschleunigt im allgemeinen das Verschwinden.

Wird durch unbenutztes Wasser ein Strom constanter Richtung geschickt, so steigt das Leitvermögen zunächst an, nach einer mit der Stromstärke veränderlichen Zeit eine Grenze erreichend.

Commutiren des Stromes beschleunigt im Anfang das Ansteigen, pflegt dann aber einen partiellen Rückgang zu bewirken. Die nachfolgenden Beobachtungen wurden an einem sehr reinen Wasser mit 40 Volt als Stromerregern und einer anfänglichen Stromstärke von etwa 0,00001 Amp. gemacht. Nach je 120 sec wurde der Strom rasch commutirt.

Nach	0	10	20	30	40	60	90	120 sec
$K \cdot 10^{10} = 0,042$	43	45	46	47	48	49	49	
commut.	50	52	53	54	53	51	50	
"	53	57	59	59	58	55	53	
"	57	60	61	60	56	51	49	

Die Maximaländerung betrug also fast 50 Proc.

Nach Unterbrechung dieses 12 min dauernden Stromes stieg das Leitvermögen in den ersten 2 min wieder auf 0,055, um dann in 1 Stunde auf 0,049, in 2 Stunden auf 0,046, in 6 Stunden auf 0,045, d. h. mit Rücksicht auf die durchschnittliche Vermehrung des Leitvermögens durch Glasauflösung nahe zu dem Ausgangswerth zu sinken.

260 Volt gaben mit einem anderen Destillate:

nach	0	10	30	90	150	180 sec
$K \cdot 10^{10} = 0,043$	47	43	49	51	51	

War das Leitvermögen bereits durch vorausgehende Ströme geändert, so kann ein neuer Strom in sehr kurzer Zeit ein Maximum bewirken, worauf das Leitvermögen unter Umständen bis unter den Ausgangswerth zurückgeht.

Die stärkste Vermehrung, nämlich

in 10 min von $K \cdot 10^{10} = 0,13$ auf 0,31

erhielten wir einmal unter Anwendung von 16 Volt, die alle 2 min commutirt wurden. Nach jedem Commutiren entstand zunächst eine Abnahme, der eine verstärkte Zunahme folgte.

Auch gutes *destillirtes Wasser in Luft* liess solche Stromwirkungen erkennen.

Die Ursache derselben suchten wir erst in einer durch den Strom primär bewirkten Constitutionsänderung des Wassers. Der Einfluss eines Wechsels der Stromrichtung aber scheint zu beweisen, dass es sich um einen von den Electroden ausgehenden Vorgang handelt. Wahrscheinlich werden electrolytische Zersetzungsproducte durch den Strom in die Flüssigkeit getrieben, aus welcher sie sehr langsam wieder verschwinden.¹⁾

Die Erscheinung ist eines eingehenden Studiums werth und wird vielleicht auch auf die Frage, ob Gase die Leitfähigkeit beeinflussen, Licht werfen können.

9. Vorversuche.

Das reinste Wasser wurde erst nach monatelangen Versuchen erhalten; über die unvollkommeneren Resultate braucht grossentheils nur summarisch berichtet zu werden.

Zu diesen gehören die Destillationen von der *ersten Füllung des alten Gefässes* (p. 216 u. 217) am 18. Oct. 1893, die aber doch manches lehrreiche enthalten.

Der Wasservorrath dieser Füllung hatte nach dem Evacuriren ein Leitvermögen von nur $0,2 \cdot 10^{-10}$. Die ersten sechs Destillate bis 29. Oct. gaben nun alle ein schlechteres Wasser als das genannte, nämlich vom Leitvermögen²⁾ $K = 0,27$ bis $0,31 \cdot 10^{-10}$.

Bald stellte sich nun heraus, dass diese Destillate sich mit der Zeit von selbst besserten, Nr. 2 z. B. in zwei Tagen von $0,30$ auf $0,15 \cdot 10^{-10}$. Temperaturerniedrigungen des Destillates, welche alsdann vorgenommen wurden, verursachten kleine zurückbleibende, aber sich wieder verlierende Vergrösserungen von K , sodass wir auf constitutive Nachwirkungen von Tem-

1) Die soeben von Lehmann beschriebenen hübschen Erscheinungen bei dem Stromdurchgange durch gefärbtes Wasser stützen diese Aufassung. (Wied. Ann. 52. p. 455. 1894).

2) Immer bei 18° verstanden.

peraturänderungen verfielen. Als dann ausserdem noch die Einwirkungen dauernder Ströme (§ 8) sich herausstellten, wurden wir in solchen Auffassungen noch bestärkt.

Indessen erwies diese Vermuthung sich bald als Täuschung. Die Zusammenfassung der Thatsachen deutete darauf hin, dass lediglich Hin- und Herdestillationen zwischen den beiden Gefässen die Veränderlichkeit bewirkten: in dem Wasser waren leitende Bestandtheile enthalten, flüchtiger als das Wasser selbst. Daraus erklärte sich, dass das Leitvermögen des Destillates grösser war, als dasjenige des Wasservorrathes, ferner dass ersteres beim Stehen, d. h. bei dem Abdestilliren der leitenden Theile besser wurde, dass das Leitvermögen nach dem Abkühlen des Destillates zunächst wieder gestiegen war, endlich, dass absichtliches Nachdestilliren dann alsbald eine Verschlechterung bewirkte.

Nachdem dies erkannt war, konnte man nun das Destillat durch folgenden Process verbessern. Man kühlte nämlich die Kugel um einige Grade ab und schüttelte dabei, um die Oberflächen immer zu erneuern. Dies führte bei Destillat Nr. 3 bis zu $K = 0,11$ und bei späteren Destillaten bis zu $0,08 \cdot 10^{-10}$.

Aber diese Werthe konnten nur geschätzt werden, denn der Wasserstand sank bei dem Rückdestilliren bis an und unter den Rand der Electroden und dann konnte man die Widerstandscapacität eben nur noch schätzen. Spätere Destillate waren von vornherein besser, aber doch nicht unter $0,11 \cdot 10^{-10}$.

Versuche mit neuen Gefässen. Diese waren von Hrn. Schilling in Gehlberg hergestellt und seitdem 3 Monate hindurch ausgewässert. Vier verschiedene Füllungen, deren Vacuum nachher auf $\frac{1}{15000}$ bis $\frac{1}{10^6}$ Atmosphäre geschätzt wurde, das letztere, beste von unseren Resultaten durch zweistündiges Evacuiren erreicht, lieferten sofort Destillate, die besser waren, als die vorigen Anfangswerthe, nämlich von $K = 0,20$ bis $0,12 \cdot 10^{-10}$. Der Versuch, auch diese durch Rückdestilliren zu bessern, hatte aber einen geringfügigen Erfolg, wurde freilich auch durch den Einfluss der noch vorhandenen wenn auch geringen Glaslösung erschwert.

Man konnte aus allem diesen vermuthen, dass reines Wasser noch nicht vorlag.

9. Die endgiltigen Versuche.

Diese lieferte eine zweite Füllung des alten Gefässes am 5. Jan. 1894. Wir beschreiben auch die Aeusserlichkeiten, da die Ursachen, welche diesmal zum Ziele führten, uns nicht sicher erkennbar sind.

Das Gefäss war gestern geöffnet, mit frischen ausgewässerten Ansatzstücken versehen worden und stand seitdem wieder mit einem guten Wasser gefüllt. Ein vor 8 Wochen ausgefrorens, in einer Gehlberger Helmflasche aufbewahrtes Wasser, welches immer noch nur $0,15 \cdot 10^{-10}$ zeigte, liess man nochmals aufgefrieren, wodurch das Leitvermögen freilich nicht weiter verkleinert wurde. Das Evacuiren der hiervon gemachten Füllung dauerte $1\frac{1}{2}$ Stunden, das zurückgebliebene Luftbläschen (§ 5) hatte Stecknadelknopfgrösse, entsprach also einem Luftdruck über dem Wasser von der Grössenordnung $\frac{1}{4000}$ mm. Das evacuirte Wasser hatte $K = 0,18 \cdot 10^{-10}$. Es stieg während der folgenden Versuche in 2 Monaten auf $1,1 \cdot 10^{-10}$. Der Luftdruck blieb dabei merklich ungeändert.

Gleich Destillat Nr. 1 gab $K = 0,075 \cdot 10^{-10}$. Es wurden in 2 Monaten 45 Destillationen ausgeführt, die nun zunächst mit Vorrücken der Zeit ein immer besseres Wasser lieferten, nach längerer Pause allerdings nur, wenn man mehrmals hintereinander destillirt hatte (§ 6). Im Anfang konnte man die Werthe durch Rückdestilliren (p. 222) noch ein wenig verbessern; als das Wasser besser geworden war, half diese Maassregel nicht mehr merklich. Es gab:

Tabelle II.

Nr.	nach Tagen	$K \cdot 10^{10}$ des		Nr.	nach Tagen	$K \cdot 10^{10}$ des	
		Vorraths	Destillates			Vorraths	Destillates
1.	0	0,17	0,075	27.	24	0,57	0,0409
3.	1	0,18	0,069	31.	31	0,69	0,0409
7.	10	0,35	0,058	35.	39	0,82	0,0405
13. 14. 15.	16	0,43	0,044	36.	39	0,82	0,0404
20. 21.	22	0,53	0,0425	42.	55	1,05	0,0407
23.	23	0,55	0,0412				

Nach etwa 30 Destillationen innerhalb eines Monats war also eine untere Grenze erreicht worden. Der kleinste erreichte Werth ist

$$K_{15} = 0,0404 \cdot 10^{-10}.$$

Der Wasservorrath war damals auf $0,8 \cdot 10^{-10}$ gestiegen. Nach dem früher Gesagten (p. 222) ist zu schliessen, dass die flüchtigen leitenden Bestandtheile mit der Zeit vermindert wurden. Die einzige auf bekannte Vorgänge sich beschränkende Annahme zur Erklärung scheint darin zu bestehen, dass diese Spur leitender flüchtiger Substanz aus einem Rest von Kohlensäure bestand. $1/50000$ mg oder $1/100$ cbmm davon würde vielleicht ausreichen, um die Erscheinungen zu erklären. Andererseits traten nun aber aus dem Glase wahrscheinlich noch Spuren alkalischer Bestandtheile in Lösung, *welche die Kohlensäure festlegten*. Wenn diese Erklärung zutrifft, so kommt also das sonderbar klingende Resultat heraus, dass das reinste Wasser schliesslich der Löslichkeit des Glases zu verdanken war.

11. Der beobachtete Einfluss der Temperatur auf das Leitvermögen des Wassers.

Es wurden in dieser Richtung Destillate von verschiedener Güte untersucht. Die Ergebnisse sind sehr merkwürdig, indem sie von allem sonst bekannten abweichen.

Schwierigkeiten boten sich nur in höheren Temperaturen durch die Glaslösung und nicht weniger durch die kaum zu vermeidenden Destillationen zwischen dem Electrodengefäss und der Kugel. Man muss unter allen Umständen rasch verfahren. Sichere Resultate aber erzielten wir auch dann nur durch den nach und nach gelernten Kunstgriff, bei dem Temperaturwechsel immer darauf zu sehen, dass der Wasservorrath keine höhere Temperatur bekam als das Destillat, damit keine Nachdestillation eintrat. Ausserdem wurde das Electrodengefäss immer bis in den Hals gefüllt und durch die so hergestellte kleine freie Oberfläche die Hin- und Herdestillation eingeschränkt. Bei den ersten Versuchen wurden diese Vorsichtsmaassregeln noch nicht beobachtet, sodass die Resultate mit den schlechteren Wassern weniger zuverlässig sind. Bei weitem am sichersten bestimmt ist der letzte Werth in Tab. III.

In niederer Temperatur nimmt die Dampfspannung und noch mehr die Löslichkeit des Glases so stark ab, dass die gewöhnlichen Vorsichtsmaassregeln genügen.

Beobachtungen um 18° . Gewöhnliches gutes „Wasser“ pflegt

einen relativen Temperaturcoefficienten zu haben in der Nähe des Werthes¹⁾

$$\frac{1}{K} \frac{dK}{dt_{18}} = 0,024.$$

Hieran schliessen sich unsere schlechteren Wasser an. Mit wachsender Reinheit aber wächst dieser Coefficient bedeutend, um schliesslich bis über das Doppelte zu steigen. Wir leiten aus unseren Beobachtungen ab:

Tabelle III.

für $10^{10} K = 0,$	270	152	123	103	097	080	054	045	0,0415
$\frac{1}{K} \frac{dK}{dt_{18}} = 0,0$	27	28	33	36	33	40	48	53	0,0532
$10^{10} \frac{dK}{dt_{18}} = 0,00$	73	42	41	37	32	32	26	24	0,00221
berechnet	0,00	71	46	40	36	34	31	25	0,00227

Es hat, da man die Natur der Verunreinigung nicht kennt, an sich wenig Interesse, den Gang des Temperatureinflusses mit der Reinheit des Wassers zu discutiren, ist aber für die Hauptfrage von grosser praktischer Bedeutung. Zu dem Zweck sind die Werthe dK/dt durch die empirische Formel

$$(1) \quad \frac{dK}{dt_{18}} = 0,0014 \cdot 10^{-10} + 0,021 \cdot K$$

dargestellt und mit der Beobachtung verglichen (s. d. Tab.). Die Uebereinstimmung genügt den Verhältnissen. Dass sie für die schlechteren Wasser nicht so gut ist, erklärt sich aus den oben angeführten Umständen und ist für unsere Zwecke ohne Bedeutung.

Nimmt man K zusammengesetzt an aus dem Leitvermögen k des reinen Wassers und dem der Verunreinigung k' , also

$$K = k + k' \quad \frac{dK}{dt} = \frac{dk}{dt} + \frac{dk'}{dt} = a \cdot k + a' \cdot k'$$

und setzt nach (1)

$$\frac{dK}{dt_{18}} = a \cdot k + a' \cdot k' = 0,0014 \cdot 10^{-10} + 0,021 \cdot k + 0,021 \cdot k',$$

so würden die ersten beiden Glieder rechts, insofern auch das constante Glied nur vom reinen Wasser abhängen würde, zusammen $a \cdot k$ bedeuten und man hat

$$(1a) \quad \frac{dK}{dt_{18}} = a \cdot k + 0,021 \cdot k'.$$

1) Vgl. auch Pfeiffer Wied. Ann. 31. p. 331. 1887.

Der Temperaturcoefficient 0,021 der Verunreinigung hat, wie gesagt, nur eine empirische Bedeutung, schon deswegen, weil der Einfluss einer Verunreinigung verwickelt sein kann. Auf die empirische Verwendung der Formel kommt es aber auch einzig an.

11a. Weitere Temperaturgrenzen.

Einige Beobachtungsreihen an den besseren Destillaten mögen ausführlich mitgetheilt werden.

Bei deren Berechnung ist das unvermeidliche Ansteigen des Leitvermögens mit der Zeit zu eliminiren. Zu diesem Zweck kehrte man von Zeit zu Zeit zu der ursprünglichen Mitteltemperatur t_0 (ungefähr 18°) zurück. Den bis dahin erfolgten Zuwachs vertheilte man unter Rücksichtnahme auf die stattgehabten Temperaturen auf den verflossenen Zeitraum. Der so für den Augenblick einer Zwischenbeobachtung bei t_0 gefundene Zuwachs möge δ heissen, die Beobachtung selbst aber habe bei der Temperatur t stattgefunden. Dann nahm man für den Zuwachs den obigen Temperaturcoefficienten 0,021 an, d. h. man corrigirte das beobachtete Leitvermögen um

$$- \frac{1 + 0,021(t - 18)}{1 + 0,021(t_0 - 18)} \cdot \delta.$$

Ein gewisses Maass von Willkür ist nicht zu vermeiden, ist aber nicht so einflussreich, wie es auf den ersten Blick erscheint. Einige Proc. Unsicherheit mögen jedoch den um 50° gefundenen Werthen anhaften.

Als Normalwerthe, auf welche corrigirt wurde, gelten

25. Dec.	6. Jan.	22. Jan.	28. Jan. u. 14. Feb.
$K_{17} = 0,1160$	$K_{14} = 0,0633$	$K_{18} = 0,0450$	$K_{18} = 0,0415 \cdot 10^{-10}$

Die gross bez. klein gedruckten Zahlen (Tab. IV) sind die für die Beobachtungszeit beobachteten und interpolirten Normalwerthe. In der ersten Spalte stehen die Zeiten, zu denen das Electrodengefäss in das gewärmte oder gekühlte Bad kam.

Die Reihenfolge der Beobachtungen am 25. December ist insofern unzuweckmässig, als man die Erwärmung der Abkühlung *voraufliegen* liess, was in den späteren Reihen vermieden wurde.

Tabelle IV.

Temperatur und Leitvermögen verschiedener Destillate.

25. Dec.	<i>t</i>	$10^{14} \times$		K_t corr.	28. Jan.	<i>t</i>	$10^{14} \times$		K_t corr.		
		K_t	K_{17}				K_t	K_{18}			
18'	6 ^h 13'	14,80°	1020	1096	1081	11 ^h 27'	17,53°	403	413	405	
38	34	28,2	1637	1110	1690	57	3,6	187	415	187	
	47	37,8	2220	1160	2220	12 10	4,75	198	415	198	
50	7 7	29,15	1755	1190	1700	22	6,57	220	415	220	
8	28	16,90	1194	1198	1158	47	17,78	412	417	410	
17	9 13	17,08	1200	1196	1164	50'	1 8	26,25	648	425	636
35	30	5,53	806	1196	779	20	39	17,28	417	433	399
	52	16,35	1168	1196	1132	18	6 30	15,8	394	441	369
6. Jan.	11 ^h 24'	14,10	636	K_{14} 633	636	7 27	51,2	1920	461	1842	
8	12 13	-2,07	326	634	325	29½	51,0	1951	475	1849	
	34	-0,2	353	634	352	38	32	50,9	1969	487	1847
	48	+3,15	406	634	405	51	18,78	540	522	431	
	1 3	8,84	514	634	513	57	18,39	535	524	425	
30	1 20	14,25	643	636	640	8 1	18,40	532	524	422	
	3 23	14,75	680	659	654	14. Febr.			K_{18}		
	46	22,81	959	676	907	11 23	16,9	390	415	390	
52	4 4	26,88	1133	708	1042	52	-3,25	124	416	124	
9	23	12,58	674	711	600	12 9	-1,9	134	416	133	
27	39	15,72	757	711	676	29	+3,3	183	416	183	
22. Jan.				K_{18}		49	7,3	232	416	232	
42	11 ^h 14'	17,50	429	440	439	1 16	17,46	404	417	402	
	41	6,96	248	443	253	3 15	16,87	399	424	390	
	12 10	18,72	465	447	468	17	27	34,8	967	496	938
	23. Jan.					31	47	17,21	426	444	397
12	9 40	16,13	408	451	407						
	10 1	30,5	849	467	828						
	25	16,42	442	478	414						

Weder um 0° noch um 4° herum findet man irgend eine Discontinuität, wie die Beispiele 6. Jan, 28. Jan. und 14. Feb. zeigen.

Die weitere Verwerthung der Zahlen s. in § 16.

12. Die Frage nach der Reinheit des erzielten Wassers.

Die letzten Destillationen haben nach Tab. II p. 223, wo alle Werthe aufgeführt sind, welche nicht aus bestimmten Gründen als zu grosse vermuthet werden konnten, zu einem nahe übereinstimmenden Wasser vom Leitvermögen 0,0404 bis 0,0409.10⁻¹⁰ geführt. Es fragt sich nun, wie nahe der kleinste erzielte Werth 0,0404 dem des reinen Wassers entspricht. Aus der Uebereinstimmung an sich kann man, wie bei den früheren Versuchen, nichts weiter schliessen, als dass die schliesslichen Destillate von gleicher Beschaffenheit waren. Jedenfalls war ferner die Verunreinigung sehr klein. Trotzdem könnte die durch sie bewirkte Leitung immer noch unendlich gross gegen diejenige des reinen Wassers gewesen sein.

Nun aber deuten die beispiellos grossen Temperaturcoefficienten (Tab. III), welche auftreten, wenn man sich diesen kleinen Leitfähigkeiten nähert, und welche doppelt bis über dreifach, um 50° herum (Tab. IV) mindestens sechsfach grösser sind als die relativen Temperatureinflüsse verdünnter Lösungen von Salzen, Säuren und Basen, doch darauf hin, dass man es jetzt mit spezifisch anderen Verhältnissen zu thun hat.

Für das reine Wasser hat aber die Dissociationstheorie grosse Temperaturcoefficienten vorausgesagt. Wenn wir die Formeln dieser Theorie im Nachstehenden quantitativ verfolgen, so wird in der That die Wahrscheinlichkeit entstehen, dass unser kleinstes Leitvermögen demjenigen des reinen Wassers sehr nahe gekommen ist, und wir werden zu einem Wege gelangen, den Werth für das reine Wasser aus unseren Zahlen auf der Grundlage der Dissociationstheorie zu extrapoliren.

13. Leitfähigkeit des reinen Wassers und Temperatur nach der Dissociationstheorie.

Nach der Theorie von Arrhenius leiten nur dissociirte Moleküle. Als Ionen werden hier H und OH angesehen.

α sei die Anzahl der gespaltenen Wassergrammmoleculé oder die Menge abgespaltenen Wasserstoffes in g in der Volumeneinheit (ccm).

Das Gesetz der unabhängigen Wanderung liefert dann das Leitvermögen k als

$$(2) \quad k = \alpha(u + v),$$

wo u und v die electrolytischen Beweglichkeiten von H und OH in verdünnter wässriger Lösung sind. Die letzteren setzen wir (auf Quecksilber bezogen) für 18°¹⁾

$$u = 290 \cdot 10^{-4} \quad v = 165 \cdot 10^{-4}, \quad \text{also} \quad u + v = 455 \cdot 10^{-4}.$$

Um die Grössen auch für andere Temperaturen zu kennen, wurden später mitzutheilende Versuche an $\frac{1}{1000}$ Normallösungen von KOH, HCl und KCl angestellt. Die folgenden, hieraus abgeleiteten Ausdrücke beruhen auf der wohl nahe richtigen Annahme, dass das Ueberführungsverhältniss von Cl in KCl einen von der Temperatur unabhängigen²⁾ Werth habe, nämlich 0,510 nach Hittorf. Dann fand sich mit hinreichender Näherung für die Temperatur t zwischen 0° und 40°

$$(3) \quad \begin{cases} 10^4 \cdot u = 208 + 4,5 \cdot t & 10^4 \cdot v = 111 + 3,0 \cdot t, \\ \text{also } 10^4 \cdot (u + v) = 319 + 7,5 \cdot t. \end{cases}$$

Ferner hat van't Hoff mittels der von ihm auf den osmotischen Druck übertragenen Gasgesetze für einen binären Electrolyt die Beziehung von α zur absoluten Temperatur T abgeleitet³⁾

$$(4) \quad \frac{1}{\alpha} \frac{d\alpha}{dT} = \frac{s}{2AR \cdot T^2},$$

wo A das Wärmeäquivalent der Arbeitseinheit, R die Gasconstante und s die Dissociationswärme des Molecüls bedeutet. Diese Beziehung ist schon von Arrhenius auf die Temperaturcoefficienten von Lösungen angewandt worden.⁴⁾

1) F. K., Wied. Ann. 50. p. 408. 1893. Es ist zu beachten, dass dort der Gehalt nach g-Äquivalenten im Liter gerechnet ist, während wir hier die Volumeinheit der Masseneinheit anpassen.

2) Vergl. auch Bein, Wied. Ann. 46. p. 68. 1892.

3) Van't Hoff, Études de dynamique chimique, p. 127. 1884. Handl. 21. Nr. 17, 1886.

4) Arrhenius Z. S. für physik. Ch. 4. p. 96. 1889, und berichtigt ebenda. 9. p. 339. 1892.

Unter Zugrundelegung von g und cm wird

$$\frac{1}{A} = 420 \cdot 10^6 \frac{cm \cdot dyne}{g \cdot Cal.} \quad \text{und} \quad R = 829 \cdot 10^6 \frac{cm \cdot dyne}{g \cdot Grad}.$$

Als Dissociationswärme s des Wassers wird nach Arrhenius die Neutralisationswärme einwerthiger starker Basen und Säuren in verdünnter Lösung angesehen. Bestimmungen dieser Grösse liegen bekanntlich von J. Thomsen vor, nach denen aber s sich erheblich mit der Temperatur ändert. Thomsen¹⁾ fand für $10,14^\circ$ $s = 14247$, für $24,6^\circ$ $s = 13627$ g-Cal. / g-Aeq. Weiteres scheint über den Gang von s nicht bekannt zu sein. Die lineare Abhängigkeit, welche den obigen Daten entsprechen würde, $s = 14681 - 42,8 \cdot t$ ist für die Integration des Ausdrucks (4) nicht sehr bequem, ist obendrein sicher unrichtig, da sie schon für 340° $s = 0$ ergibt. Eine verzögerte Abnahme ist also wahrscheinlicher. Auffälligerweise stimmt nun der Ausdruck

$$s = \frac{4045000}{T},$$

der zudem für die Formel der bequemste ist, sehr nahe mit den Beobachtungen.²⁾ Wir wenden diesen an. Für das bei uns in Betracht kommende Intervall von 0 bis 50° weicht der Ausdruck von einer linearen Abnahme von s mit der Temperatur nur wenig ab.

Dann wird also nach Formel (4)

$$\frac{1}{\alpha} \frac{d\alpha}{dT} = \frac{4045000 \cdot 420 \cdot 10^6}{2 \cdot 829 \cdot 10^6 \cdot T^2} = \frac{1024700}{T^2},$$

woraus

$$(5) \quad \alpha = C \cdot e^{-\frac{512300}{T^2}} = C \cdot 10^{-\frac{222500}{T^2}}.$$

1) J. Thomsen, Thermochem. Unters. 1. p. 63. 1882. Die obigen Zahlen beziehen sich auf eine bei der Neutralisation entstehende etwa $\frac{1}{2}$ normale NaCl-Lösung. Auf eine Correction wegen unvollständiger Dissociation verzichten wir, denn nach Arrhenius (Zeitschr. f. phys. Chem. 9. p. 342. 1892) führt diese Correction gerade im vorliegenden Falle nicht zu einem befriedigenden Resultate.

2) Die obige Annahme der Proportionalität mit der reciproken absoluten Temperatur führt für $10,14^\circ$ auf 14285, für $24,6^\circ$ auf 13591.

Mit Rücksicht auf (2) und (3) wird also

$$(6) \quad k \cdot 10^{10} = 10^6 \cdot C \cdot 10^{-\frac{222500}{(273+t)^2}} \cdot (319 + 7,5 \cdot t),$$

und

$$(7) \quad \frac{1}{k} \frac{dk}{dt} = \frac{1024700}{(273+t)^3} + \frac{7,5}{319 + 7,5 \cdot t}.$$

Wir werden den Versuch machen, aus (7) im Anschluss an unsere Versuche die Leitung in reinem Wasser zu ermitteln und dann den Factor C in (6) zu bestimmen.

14. Das Leitvermögen des reinen Wassers bei 18°.

Wir schlagen dazu den folgenden Weg ein.

Aus Formel (7) berechnet sich der theoretische Temperaturcoefficient des reinen Wassers für $t = 18^\circ$.

$$(8) \quad \frac{1}{k} \frac{dk}{dt} = 0,0581 \quad \text{oder} \quad \frac{dk}{dt_{18}} = 0,0581 k.$$

0,0581 ist also der Zahlenwerth des Coefficienten a in Formel (1 a) (p. 225), welche also jetzt lautet, alles für 18° geltend:

$$\frac{dK}{dt} = 0,0581 \cdot k + 0,021 \cdot K$$

oder, da $k' = K - k$,

$$\frac{dK}{dt} = 0,0371 \cdot k + 0,021 \cdot K,$$

woraus

$$k = \frac{1}{0,0371} \left(\frac{dK}{dt} - 0,021 K \right).$$

Hieraus finden wir also das Leitvermögen k des reinen Wassers aus zusammengehörigen Werthen K und dK/dt unseres noch verunreinigten Wassers.

Setzen wir das zusammengehörige und am genauesten bestimmte Paar von Werthen des besten Wassers aus Tab. III ein ¹⁾:

$$10^{10} \cdot K = 0,0415 \quad 10^{10} \cdot \frac{dK}{dt} = 0,00221,$$

so finden wir für reines Wasser bei 18°

$$(10) \quad 10^{10} \cdot k = 0,0361.$$

1) Das Mittel aus allen Zahlen von Tab. III würde $10^{10} \cdot k = 0,0378$ geben. Wir glauben aber, dass das letzte Paar von Werthen, wegen der viel grösseren Sorgfalt bei seiner Bestimmung den Vorzug verdient.

Hier liegt allerdings eine Extrapolation, aber doch nur eine solche von 15 Proc. zu Grunde.

Der für unser bestes Wasser gefundene Werth war nun (p. 223)

$$10^{10} \cdot K = 0,0404.$$

Die fremden Bestandtheile hatten hiernach einen Zuwachs des Leitvermögens um

$$0,0043 \cdot 10^{-19}.$$

bewirkt; wir wären dem Leitvermögen des reinen Wassers bis auf 10 Proc. nahe gekommen. Wenn es Salze waren, welche diesen Ueberschuss hervorbrachten, so wäre zu schliessen, dass der Gehalt an dieser Verunreinigung von der Ordnung 0,00000004 g-Aequ./Liter war, d. h. wenige Tausendstel mg/Liter oder in unserem Destillat von etwa 15 ccm einige Hunderttausendstel Milligramm betrug.

Bei den sorgfältigsten Destillationen in der Luft beträgt der Ueberschuss des Leitvermögens über 0,036 etwa 150mal mehr. Unser Wasser wäre also in diesem Sinne sovielmal reiner gewesen, als man es in der Luft erhalten kann.

15. Vollständiger Ausdruck für das Leitvermögen reinen Wassers.

Endlich bestimmen wir die Constante C in Formel (6) aus den zusammengehörigen Werthen $t = 18^{\circ}$ und $10^{10} \cdot k = 0,0361$ und finden

$$(11) \quad 10^6 \cdot C = 0,03373.$$

Das Leitvermögen k reinen Wassers bei der Temperatur t wird also nach unseren Beobachtungen und nach der Dissociationstheorie dargestellt durch

$$(12) \quad 10^{10} \cdot k = 0,03373 \cdot 10^{-\frac{222500}{(273+t)^2}} \cdot (319 + 7,5 t).$$

16. Vergleich mit der Erfahrung.

Für die Frage, ob die vorige Ableitung des Wertes 0,0361 gegründet war, und als ein vortrefflicher Prüfstein für die Dissociationstheorie und ihre Folgerungen ist offenbar von grosser Bedeutung der Versuch, auch die Beobachtungen in den weiteren Temperaturgrenzen der Formel (12) anzupassen. Wir legen da hauptsächlich Gewicht auf die grosse letzte Beobachtungsreihe (26. Jan. und 14. Febr.) in Tab. IV p. 227,

wollen aber auch die anderen Reihen mit schlechterem Wasser heranziehen.

Das Leitvermögen der Verunreinigung bei 18° berechnen wir, wenn K_{18} für das gegebene Wasser gilt, als

$$k'_{18} = K_{18} - 0,0361,$$

und für eine andere Temperatur t (vgl. p. 225)

$$k_t = k'_{18} (1 + 0,021(t - 18)).$$

Dies zu dem Ausdruck (12) für das Leitvermögen h des reinen Wassers addirt gibt also als Gesamtleitvermögen K_t bei der Temperatur t

$$K \cdot 10^{10} = 0,03373 \cdot 10^{-\frac{222500}{(273+t)^2}} \cdot (319 + 7,5t) + k'_{18} (1 + 0,021(t - 18)).$$

Von den in Tab. IV gegebenen Gruppen ziehen wir Jan. 22 und 23, sowie Jan. 28 und Febr. 14, welche Wasser von nahe gleichem Leitvermögen enthalten, je in eine Gruppe zusammen. Zur Abkürzung sind mehrere, zu nahe gleichen Mitteltemperaturen gehörige Werthe vereinigt worden.

Tabelle V.

Nr.	t	10 ¹⁴ · K			Nr.	t	10 ¹⁴ · K		
		beob.	ber.				beob.	ber.	
25. Dec. K ₁₈ = 1200					22. u. 23 Jan. K ₁₈ = 450				
7.	5,55°	779	785	+ 6	2.	6,96°	253	249	- 4
1.	14,80	1081	1081	±	4.	16,18	407	409	+ 2
8.	16,35	1192	1137	+ 5	6.	16,42	414	415	+ 1
5. 6.	16,99	1161	1161	±	1.	17,50	439	439	±
2.	28,20	1690	1650	- 40	3.	18,72	468	466	- 2
4.	29,15	1700	1698	- 2	5.	30,5	828	822	- 6
3.	37,80	2220	2199	- 21					
6. Jan. K ₁₈ = 743					28. Jan. u. 14. Febr. K ₁₈ 415				
2.	- 2,07	325	316	- 9	16.	- 3,25°	124	117	- 7
3.	- 0,20	352	346	- 6	17.	- 1,90	133	128	- 5
4.	+ 3,15	405	403	- 2	18.	+ 3,30	183	178	- 5
5.	8,84	513	514	+ 1	2.	+ 3,60	187	182	- 5
10.	12,58	600	601	+ 1	3.	+ 4,75	198	195	- 3
1. 6.	14,17	638	639	+ 1	4.	6,57	220	218	- 2
7.	14,75	654	654	±	19.	7,30	232	228	- 4
11.	15,72	676	679	+ 3	8.	15,80	369	369	±
8.	22,81	907	895	- 12	15. 21.	16,89	390	391	+ 1
9.	26,88	1042	1042	±	1. 5. 7. 20. 23.	17,45	403	403	±
					12. 13. 14.	18,52	426	427	+ 1
					6.	26,25	636	633	- 3
					22.	34,8	938	950	+ 12
					9. 10. 11.	51,0	1846	1888	+ 42

Die Uebereinstimmung in der letzten Gruppe ist, wenn man bedenkt, dass die Leitvermögen von -3° bis $+51^{\circ}$ im Verhältniss 1:15 wachsen, eine schlagende. Die Abweichung von 2 Proc. bei 51° würde durch die Unsicherheit der Beobachtung vollkommen erklärt werden. Uebrigens kann selbst eine Regelmässigkeit im Gange der Differenzen nicht überraschen, weil die der Formel zu Grunde liegenden empirischen Daten, nämlich erstens die Dissociationswärme mit ihrer Abhängigkeit von der Temperatur und zweitens die Ionen-geschwindigkeiten für H und OH doch nicht so sicher bekannt sind.¹⁾

Dass auch die Beobachtungen an den schlechteren Destillaten Jan. 6 und Dec. 25 noch einigermaassen stimmen, ist eine nicht zu unterschätzende Stütze für unser ganzes Verfahren, die Verunreinigung empirisch zu eliminiren. Dec. 25 beträgt die von dieser herrührende Leitung ja mehr als das Doppelte von der Leitung des reinen Wassers.

17. Die Dissociation des Wassers.

Die Menge α des in 1 ccm Wasser vorhandenen اسپaltenen Wasserstoffes in Grammen berechnet man nach (5) und (11) aus

$$10^6 \alpha = 0,03373 \cdot 10^{-\frac{222500}{(273+t)^2}},$$

Multiplication von α mit dem Moleculargewicht des Wassers 18 liefert den Bruchtheil dissociirten Wassers oder den Dissociationsgrad γ .

Tabelle VI.²⁾

	0°	2°	10°	18°	26°	34°	42°	50°
$10^{10} \cdot \alpha =$	0,35	0,39	0,56	0,80	1,09	1,47	1,93	2,48
$10^{10} \cdot \gamma =$	6,3	6,9	10,1	14,3	19,7	26,5	34,7	44,7

1) Die Rechnung unter der Annahme einer linearen Abhängigkeit der Dissociationswärme von der Temperatur liefert die letzte Stelle nur um einige Einheiten anders.

2) Erlaubt man sich, nach der Formel weiter zu rechnen, so kommt

	für 100°	200°	300°	400°
$10^{10} \cdot k =$	0,91	4,9	18,2	36
$10^{10} \cdot \alpha =$	8,5	84	71	109

Die Resultate für 100° werden noch einigermaassen stimmen; über die weiter oben liegenden wird man vorläufig kein Urtheil haben.

Aus den „beobachteten“ k würde man mittels Formel (2) und (3) p. 229 für die Dissociation fast dieselben Werthe ableiten, nämlich:

	für 0°	2	10	18	26	34	42	50°
10 ¹⁰ α =	0,36	0,40	0,57	0,80	1,10	1,45	1,91	2,44

1000 α bedeutet die Concentration m einer solchen Lösung von H. OH nach gewöhnlicher Bezeichnung in g-Aequ./liter, also für 18° z. B. $m = 8 \cdot 10^{-8}$, das ist etwa 300mal verdünnter, als eine gesättigte Lösung von schwefelsaurem Barium in Wasser.

In einem Kubikmeter Wasser sind bei 18° 0,08 mg dissociirten Wasserstoffes enthalten, bei 0° nur 0,036, bei 50° 0,24 und bei 100° nach der Formel 0,85 mg.

So klein diese Zahlen sind, so bedeuten dieselben nach unseren Vermuthungen über die absolute Grösse der Molecüle immer noch Milliarden von Atomen im Kubikmillimeter, also Abstände benachbarter Atome von der Ordnung der Lichtwellenlängen. In unserer Vorstellung oder auch der mikroskopischen Ansicht würden diese gelösten Wasserstoffatome sich von einer continuirlichen Raumerfüllung noch nicht unterscheiden. Dass das Ohm'sche Gesetz auch für diese Lösung merklich seine Gültigkeit bewahrt, ist nicht verwunderlich.

Nachdem Ostwald die Dissociation des Wassers aus Spannungsmessungen an einer galvanischen Combination aus Säure und Base mit Wasserstoff-Platinelectroden berechnet hatte, sind während des Verlaufes unserer Untersuchung mehrere Berechnungen von Arrhenius, Wijs und nach unserer ersten Veröffentlichung eine solche von Nernst mitgetheilt worden.¹⁾ Diese Berechnungen führen zu einer Dissociationszahl von derselben Ordnung wie die unserige.

Strassburg, Juni 1894.

1) Nernst, Zeitschr. für phys. Chem. 14. p. 155. Mai 1894. Vgl. daselbst auch die übrige Literatur.

2. *Magnetische Experimentaluntersuchungen;* *von Carl Fromme.*

8. Abhandlung.

Ueber die Selbstinduction und electrostatische Capacität von Drahtrollen und ihren Einfluss auf magnetische Erscheinungen.¹⁾

§ 1. Für die genaue Messung galvanischer Leitungswiderstände mit Wechselströmen liegt das grösste Hinderniss in der Selbstinduction und electrostatischen Capacität der Widerstandsrollen. Es hat sich herausgestellt, dass eine Siemens'sche Rheostatenrolle schon anfängt, unbrauchbar zu werden, wenn ihr Widerstand sich dem Werth 2000 nähert. Da indessen bei einer Rheostatenrolle durch die bifilare Wickelung die Selbstinduction jedenfalls bis auf einen kleinen Betrag vermieden ist, so kann man die Ursache für die Unbrauchbarkeit der grossen Rheostatenwiderstände wohl nur in ihrer electrostatischen Capacität erblicken. Gelingt es, diese fortzuschaffen oder auf einen zu vernachlässigenden Betrag abzuschwächen, so sind der Anwendung der Wechselstrommethode bedeutend weitere Grenzen gesteckt.

Chaperon²⁾ hat nun die Aufgabe dadurch gelöst, dass er die *bifilare* Wicklung der Widerstandsrollen, durch welche grosse Capacitätswerthe besonders begünstigt werden, aufgab, aber, um zu gleicher Zeit die Freiheit von Selbstinduction nicht zu verlieren, die Richtung der unifilaren Wicklung nach jeder Windungslage wechselte. Dass in der That durch diese Art der Wickelung das erstrebte Ziel, auch grosse Drahtwiderstände bei der Wechselstrommethode verwenden zu können, vollkommen erreicht wird, ist von Chaperon, Elsas und F. Kohlrausch experimentell erwiesen worden. Im Folgenden wird sich zeigen, dass die Chaperon'sche Art der Wickelung auch einer Prüfung auf magnetischem Wege Stand hält.

Die vorliegende Arbeit enthält die Untersuchung magne-

1) Eine kurze Mittheilung der erhaltenen Resultate findet sich in den Göttinger Nachrichten. 1894, math. phys. Classe. Nr. 2.

2) Chaperon, Compt. Rend. 108. p. 779. 1889.

tischer Erscheinungen, welche von der Selbstinduction und der Capacität der benutzten Widerstände in hohem Maasse abhängig sind. Sie besitzen deshalb ausser dem rein magnetischen Interesse, welches sie bieten, auch einen Werth für unsere Kenntniss der Inductions- und Capacitätsverhältnisse von Drahtrollen.

§ 2. Wenn man die Intensität des magnetisirenden Stromes dadurch auf Null bringt, dass man in den Stromkreis *continuirlich und langsam* Flüssigkeitswiderstand einschaltet, so nimmt der zu magnetisirende Körper das unter den gegebenen Verhältnissen grösstmögliche permanente Moment an: PM_{Max} . Stellt man darauf den Strom nochmals her, unterbricht aber jetzt plötzlich (in unserem Falle gewöhnlich durch Trennung zweier sich berührender, schwach convexer, kleiner Platinflächen), so nimmt PM_{Max} um $\delta.PM$ ab, es resultirt ein kleineres permanentes Moment: $PM_{\text{Max}} - \delta.PM$. Es möge nun parallel zum Platinunterbrecher (von zu vernachlässigendem Widerstand) ein grösserer Widerstand geschaltet sein. Wird jetzt der Unterbrecher geöffnet, so sinkt die Intensität des magnetisirenden Stromes plötzlich nicht auf Null, sondern nur auf einen gewissen kleinen Werth, ausserdem bietet sich dem in Magnetisirungs- und Compensationsspirale entstehenden Extrastrom ein *geschlossener* Weg durch die Parallelleitung, wodurch der Abfall des Stromes und des magnetischen Moments verlangsamt wird. Wird dann der noch verbliebene Stromrest allmählich entfernt durch continuirliche und langsame Einschaltung von Widerstand im Flüssigkeitsrheostaten, so wird man erwarten, jetzt ein *kleineres* $\delta.PM$ als bei fehlender Parallelleitung zu finden. Diese Vermuthung wurde aber durch den Versuch als nur eingeschränkt richtig erwiesen.

Die Versuche sind grösstentheils mit dem in früheren Arbeiten viel benutzten Eisendrahtbündel in Paraffin angestellt, ausserdem wurden untersucht ein zweites Drahtbündel, ein Eisen- und ein Stahlstab. Die Stromquelle bildeten 5 Bunsen, welche fast immer genügten, die Körper mit permanentem Magnetismus zu sättigen, falls kein Rheostatenwiderstand in die Leitung eingeschaltet war. Das mit $W = 0$ im Draht-rheostaten, welchem dann continuirlich und langsam Flüssigkeitswiderstand so lange zugeschaltet wurde, bis die Strom-

stärke unmerklich war, erhaltene permanente Moment ist mit PM_{Max} bezeichnet. Die Herstellung dieses Werthes bildete den Ausgangspunkt jedes einzelnen Versuches.

§ 3. Ich bildete die Parallelleitung zuerst aus der Rolle $W = 5000$ S. E. meines Siemens'schen Rheostaten, welcher im Ganzen 10000 S. E. enthält. Mit Oeffnung des Platinunterbrechers sank also das temporäre Moment schon fast auf Null. Der ungetheilte Stromkreis enthielt einen Hartmann-Braun'schen Rheostaten mit Ohmwiderständen. Die magnetischen Momente sind, wie immer im Folgenden, in Scalentheilen angegeben.

Tabelle 1.

Drahtbündel in Paraffin. $PM_{\text{Max}} = 801$.

Widerstand in der ungetheilten Leitung (Ohm)		0	5	10	15	20	23
$\delta . PM =$ Abnahme des PM_{Max}	Mit Parallelleitung	156,8	163,5	158,1	153,8	139,3	99,5
	Ohne Parallelleitung	119,5	120,2	123,1	109,6	81,0	67,6
Widerstand in der ungetheilten Leitung (Ohm)		25	27	30	32	35	40
$\delta . PM =$ Abnahme des PM_{Max}	Mit Parallelleitung	55,3	81,0	80,8	76,2	29,3	22,5
	Ohne Parallelleitung	38,3	28,0	12,7	—	14,0	4,5
Widerstand in der ungetheilten Leitung (Ohm)		50	60	70	80	100	120
$\delta . PM =$ Abnahme des PM_{Max}	Mit Parallelleitung	51,0	42,2	27,5	27,7	9,0	7,2
	Ohne Parallelleitung	30,0	12,3	28,2	32,0	26,9	22,4
Widerstand in der ungetheilten Leitung (Ohm)		150	200	300	400	500	
$\delta . PM =$ Abnahme des PM_{Max}	Mit Parallelleitung	9,3	5,7	3,5	2,5	2,2	
	Ohne Parallelleitung	26,7	16,5	17,5	10,8	9,5	

Während also bei schwachen magnetisirenden Strömen, etwa von $W = 70$ an, die Anlegung der Parallelleitung in der That $\delta . PM$ verringert, ist der Erfolg bei den starken Strömen gerade der entgegengesetzte.

Um zu prüfen, ob auch andere Widerstände des Siemens'schen Rheostaten das unerwartete Verhalten des 5000er zeigten, wurde die folgende Versuchsreihe angestellt.

Tabelle 2.

$$PM_{\text{Max}} = 799.$$

a) Im Rheostaten der ungetheilten Leitung befinden sich $W = 0$ Ohm.

Widerstand der Parallel- leitung (S. E.)	∞	7000 (5000 + 2000)	7000 (5000 + 1000 + 1000)	5100 (5000 + 100)	5000	5000 (2000 + 1000 + 1000 + 500 + ...)
$\delta . PM$	118,8	135,2	120,7	148,0	155,0	115,0

Widerstand der Parallel- leitung (S. E.)	2000	2000 (1000 + 1000)	2000 (1000 + 500 + 200 + ...)	1000	1000 (500 + 200 + ...)	500
$\delta . PM$	117,4	94,3	90,7	69,0	68,0	42,2

Widerstand der Parallel- leitung (S. E.)	500 100 (200 + ...)	200	200 (100 + 50 + ...)	150	100	50
$\delta . PM$	41,9	14,8	14,1	8,5	4,8	2,0

b) Im Rheostaten der ungetheilten Leitung befinden sich $W = 30$ Ohm.

Widerstand der Parallel- leitung (S. E.)	∞	7000 (5000 + 2000)	7000 (5000 + 1000 + 1000)	5000	5000 (2000 + 1000 + 1000 + ...)	2000
$\delta . PM$	14,7	50,2	14,2	79,4	5,8	22,0

Widerstand der Parallel- leitung (S. E.)	2000 (1000 + 1000)	2000 (1000 + 500 + ...)	1000	1000 (500 + 200 + ...)	0	
$\delta . PM$	- 6,8	- 7,5	- 8,8	- 9,1	- 9,3	

Ein negatives Vorzeichen von $\delta . PM$ bedeutet Zunahme des PM_{Max} .

c) Im Rheostaten der ungetheilten Leitung befinden sich $W = 100$ Ohm.

Widerstand der Parallel- leitung (S. E.)	∞	5000	5000 (2000 + 1000 + ..)	2000	2000 (1000 + 500 + ..)	0
$\delta . P M$	27,4	17,2	5,4	6,7	4,7	5,3

Die Versuche ergeben also, dass $\delta . P M$ nicht allein von der Grösse, sondern auch von der Zusammensetzung des die Parallelleitung bildenden Widerstands abhängt.

Im allgemeinen wächst, wie zu erwarten war, $\delta . P M$ mit dem Widerstand der Parallelleitung und die Werthe bleiben *unterhalb* desjenigen, welcher bei unterbrochener Parallelleitung ($W = \infty$) beobachtet wird. Eine Ausnahme machte jedoch in Tab. 2a und 2b der 5000er und in Tab. 2b auch der 2000er, bei ihnen ergeben sich grössere $\delta . P M$ als bei $W = \infty$. Dieses Verhalten ist aber nicht durch die Grösse, sondern durch die Beschaffenheit der beiden Widerstände bedingt: Sobald an Stelle des 5000er oder des 2000er die äquivalente Summe kleinerer Widerstände gesetzt wird, fallen die $\delta . P M$ erheblich kleiner aus. Ein Einfluss der Zusammensetzung des Widerstandes ist aber deutlich auch noch bei $W = 1000$ zu erkennen (94,3 gegen 90,7 und 69,0 gegen 68,0). Die grössten Werthe von $\delta . P M$ erhält man, wenn die Parallelleitung aus dem 5000er allein besteht. Fügt man zu diesem irgend einen anderen Widerstand hinzu, so wird $\delta . P M$ kleiner, auch dann, wenn der hinzugefügte der 2000er ist. Besonders auffällig ist der Einfluss der Zusammensetzung des Widerstandes, wenn sich $W = 30$ Ohm in der ungetheilten Leitung befinden (79,4 gegen 5,8). Hier tritt auch, wenn der Widerstand gleich oder kleiner als 2000 ist, und der 2000er selbst ausser Betracht gelassen wird, eine *Zunahme* von $\delta . P M$ ein. Es überwiegt also die spezifische Wirkung der kleineren Kraft ($W = 30$) nach der grösseren ($W = 0$), welche sich in einer Zunahme des $P M$ äussert¹⁾, über die aus dem raschen Abfall der magnetisirenden Kraft folgende Abnahme. Das findet natürlich um so mehr statt, je kleiner der Widerstand der Parallelleitung ist. Bei $W = 1000$ wird die Zunahme schon fast ebenso gross, wie bei

1) C. Fromme, Wied. Ann. 43. p. 181. 1891.

$W = 0$, d. h. wenn *aller* Widerstand continuirlich und langsam eingeschaltet wird.

Es entstand nun die Frage nach dem Verhalten von *Stäben*.

Tabelle 3.

Eisenstab. $P M_{\text{max}} = 470$. In der ungetheilten Leitung $W = 0$.

Widerstand der Parallel- leitung (S. E.)	∞	5000	5000 (2000 + 1000 + ...)	2000	2000 (1000 + 500 + ...)	1000
$\delta . P M$	215,5	212,3	210,3	206,0	206,4	200,0
Widerstand der Parallel- leitung (S. E.)	1000 (500 + 200 + ...)	500	300	200	150	100
$\delta . P M$	199,5	192,5	183,3	174,8	168,1	159,0
Widerstand der Parallel- leitung (S. E.)	50	30	20	15	10	5
$\delta . P M$	134,8	118,3	88,5	74,7	44,1	9,0

Hier ist also die Zusammensetzung des Widerstandes fast ohne Einfluss, nur bei $W = 5000$ besteht ein solcher im geringen Betrage von 1 Proc.

$\delta . P M$ wächst continuirlich mit wachsendem Widerstande. Die Curve — Abscisse = Widerstand, Ordinate = $\delta . P M$ — verläuft durchaus regelmässig, sie steigt zunächst rasch an, nähert sich aber bald asymptotisch dem Werth 215,5 ($W = \infty$).

Bei einem *Stahlstab* war dagegen die Zusammensetzung des Widerstandes, welcher die Parallelleitung bildet, nicht gleichgültig und zwar bis zu $W = 500$ herab, wenn auch die Unterschiede überall nur klein sind.

Tabelle 4.

Stahlstab. $P M_{\text{max}} = 808$. In der ungetheilten Leitung $W = 0$.

Widerstand der Parallel- leitung (S. E.)	∞	7000 (5000 + 2000)	7000 (5000 + 1000 + 1000)	5000	5000 (2000 + 1000 + 1000 + ...)
$\delta . P M$	50,9	54,5	53,5	56,2	51,0

Widerstand der Parallel- leitung (S. E.)	2000	2000 (1000 + 1000)	1000	1000 (500 + 200 + ...)	500	500 (200 + 100 + ...)
$\delta . P M$	54,0	51,0	47,1	45,2	38,2	36,8

Widerstand der Parallel- leitung (S. E.)	200	200 (100 + 100)	150	100	50	
$\delta . P M$	18,7	18,4	11,3	3,5	0,2	

Ich gebe zum Schlusse noch das Resultat einiger Versuche mit einem anderen Eisendrahtbündel, bei welchem die spezifische Wirkung der Widerstandsrollen $W=5000$, $W=2000$ und $W=1000$ auf die Grösse von $\delta . P M$ besonders stark ist.

Tabelle 5.

Eisendrahtbündel. $P M_{\max} = 928$. In der ungetheilten Leitung $W=30$ Ohm.

Widerstand der Parallel- leitung (S. E.)	∞	7000 (5000 + 2000)	7000 (5000 + 1000 + 1000)	5000	5000 (2000 + 1000 + ...)	3000 (2000 + 1000)
$\delta . P M$	43,7	64,2	42,4	121,8	29,3	31,7

Widerstand der Parallel- leitung (S. E.)	3000 (2000 + 500 + ...)	3000 (1000 + 1000 + ...)	2000 (1000 + 1000)	2000	2000 (1000 + 500 + 200...)	
$\delta . P M$	17,8	12,7	37,8	3,3	1,5	

Ersetzt man also die Summe der kleineren Widerstände $W=500+200+\dots=1000$ durch den einzigen $W=1000$, so erhält man eine grössere Abnahme von $P M$; ebenso wenn an Stelle von $W=1000+1000=2000$ der eine $W=2000$ oder an Stelle von $W=2000+1000+1000+500+\dots=5000$ der eine $W=5000$ gesetzt wird.

§ 4. Wenn der Platinunterbrecher geöffnet wird, so gleicht sich ein Theil des Extrastroms im Unterbrechungsfunken aus, der andere fliesst durch die Parallelleitung. Je mehr im Funken übergeht, desto weniger durchfliesst also die Parallelleitung und desto geringer muss deren Einfluss auf die Grösse von $\delta . P M$

werden. Es war desshalb zu erwarten, dass die im Vorigen beschriebenen Erscheinungen sich von der Art der Unterbrechung abhängig zeigen würden. Bei der folgenden Versuchsreihe geschah die Unterbrechung statt zwischen Platinflächen, durch Herausziehen eines Kupferdrahtes aus einem Quecksilbernapfe.

Tabelle 6.

Eisendrahtbündel der Tabellen 1 und 2. $PM_{\text{Max}} = 801$. In der ungetheilten Leitung $W = 0$.

Widerstand der Parallel- leitung (S. E.)	∞	5000	5000 (2000 + 1000 + 1000 + 500 + ...)	2000	2000 (1000 + 1000)	1000
$\delta . PM$	103,5	109,8	96,6	94,0	85,4	65,8

Widerstand der Parallel- leitung (S. E.)	1000 (500 + 200 + ...)	500	200	150	100	
$\delta . PM$	64,6	40,0	12,5	7,3	3,2	

Es sind also bei der Unterbrechung an Quecksilber sämtliche $\delta . PM$ kleiner als bei Gebrauch des Platinunterbrechers (Tab. 2), was ich für fehlende Parallelleitung ($W = \infty$) schon früher¹⁾ nachgewiesen habe. Ein Einfluss der Zusammensetzung des Widerstandes zeigt sich auch jetzt noch, aber in viel geringerem Maasse. Während in Tab. 2 ein Unterschied der $\delta . PM$ von 35 Proc. bei $W = 5000$ und von 24 Proc. bei $W = 2000$ beobachtet war, je nachdem diese Widerstände in einem Stück oder getheilt die Parallelleitung bildeten, so beträgt der Unterschied hier nur 14 und 10 Proc.

§ 5. Die bis jetzt mitgetheilten Versuche lassen zwar kaum noch einen Zweifel darüber aufkommen, dass die abnorm hohen Werthe von $\delta . PM$, welche bei Gebrauch der Widerstandsrollen $W = 5000$ und $W = 2000$ des Siemens'schen Rheostaten auftreten, ihren Grund nicht in der Grösse des Widerstandes, sondern in der besonderen Beschaffenheit dieser beiden Rollen haben. Trotzdem habe ich es nicht für überflüssig gehalten, einige grosse, geradlinige Flüssigkeitswiderstände als

1) C. Fromme, Wied. Ann. 44. p. 138. 1891.

Parallelleitung zu prüfen. Es waren dies gerade Glasröhren mit Cu-Electroden und mit CuSO_4 -Lösung gefüllt, deren Widerstände sehr nahe a) 1100 b) 2000 und c) 10.000 S. E. betragen. Parallelversuche mit diesen Widerständen und gleich grossen des Siemens'schen Rheostaten ergaben folgendes Resultat.

Tabelle 7.

Drahtbündel (vgl. Tab. 2). $PM_{\text{Max}} = 802$. In der ungetheilten Leitung $W = 0$.

Widerstand in der Parallel- leitung	∞	$5000 + 2000 + \dots$ $= 10000 \text{ S. E.}$	Röhre a ($W = 10000$)	2000 S. E. in 1 Stück	Röhre b ($W = 2000$)	1100 S. E. ($1000 + 100$)	Röhre c ($W = 1100$)
$\delta . PM$	117,5	119,8	112,4	115,0	88,5	72,3	69,2

Waren die Röhren zu zweien hintereinander oder parallel geschaltet, so ergab sich:

Widerstand i. d. Parallel- leitung	∞	$R. a + R. b$ $= 12000 \text{ S. E.}$	$R. a$ $= 10000 \text{ S. E.}$	$R. b + R. c$ $= 3100 \text{ S. E.}$	$R. b$ $= 2000 \text{ S. E.}$	$R. b \parallel R. a$ $= 1700 \text{ S. E.}$	$R. c$ $= 1100 \text{ S. E.}$	$R. b \parallel R. c$ $= 700 \text{ S. E.}$
$\delta . PM$	117,5	115,2	112,5	97,8	88,1	85,4	69,8	54,3

Die letzte Zahlenreihe liefert, das $\delta . PM$ als Function des Widerstandes dargestellt, eine sehr regelmässig verlaufende, erst rasch, dann langsam ansteigende Curve, welche sich der im Abstände 117,5 zur Abscissenaxe verlaufenden Parallelen asymptotisch nähert. Diese grossen Flüssigkeitswiderstände verhalten sich also vollkommen normal. Der erste Theil der Tabelle zeigt, um wieviel die $\delta . PM$ die normalen Werthe übertreffen, wenn Widerstände des Siemens'schen Rheostaten die Parallelleitung bilden.

Nunmehr wurden die Versuche der Tabelle 1) mit einer Röhre als Parallelleitung wiederholt.

Tabelle 8.

I. Röhre a als Parallelleitung ($W = 10000 \text{ S. E.}$).

Widerstand in der ungetheilten Leitung (Ohm)	0	2	5	7	10	15
$\delta . PM$ { Ohne Parallelleitung	120,0	120,7	124,0	124,5	122,6	109,0
Mit Parallelleitung	114,2	115,3	117,4	119,8	118,0	100,5

Widerstand in der ungetheilten Leitung (Ohm)		20	25	30	35	40	45
$\delta . P M$	Ohne Parallelleitung	74,8	37,0	12,2	21,8	16,0	15,5
	Mit Parallelleitung	66,0	26,3	9,0	2,0	10,0	6,5
Widerstand in der ungetheilten Leitung (Ohm)		50	60	70	80	90	100
$\delta . P M$	Ohne Parallelleitung	23,5	15,2	16,7	13,2	23,3	46,7
	Mit Parallelleitung	10,7	15,0	18,7	18,0	15,8	10,3
Widerstand in der ungetheilten Leitung (Ohm)		110	120	130	140	150	170
$\delta . P M$	Ohne Parallelleitung	31,4	23,7	42,0	21,8	39,8	23,0
	Mit Parallelleitung	9,7	15,8	10,0	9,7	5,9	11,0
Widerstand in der ungetheilten Leitung (Ohm)		190	220	250	300	400	600
$\delta . P M$	Ohne Parallelleitung	25,4	22,8	17,7	15,6	11,7	7,5
	Mit Parallelleitung	10,5	8,3	8,4	4,6	3,8	2,8

II. Röhre b als Parallelleitung ($W = 2000$ S. E.).

Widerstand i. d. ungetheilten Leitung (Ohm)	0	2	5	7	10	15	20	25	30	40
$\delta . P M$	89,0	87,8	87,5	86,3	78,5	53,0	20,5	-3,7	-8,2	-5,7
Widerstand i. d. ungetheilten Leitung (Ohm)	45	50	60	70	80	100	120	140	200	
$\delta . P M$	-1,2	0	2,7	3,8	4,4	5,0	5,1	4,8	4,1	

Das negative Vorzeichen bedeutet Zunahme.

III. Röhre c als Parallelleitung ($W = 1100$ S. E.).

Widerstand i. d. ungetheilten Leitung (Ohm)	0	2	5	7	10	15	20	25	30	40
$d . P M$	69,7	67,7	65,0	61,7	51,0	25,0	1,3	-9,1	-9,4	-3,8

In Tabelle 8I sind auch diejenigen Werthe von $\delta . P M$ mitangeführt, welche bei fehlender Parallelleitung beobachtet wurden. Sie zeigen den von früher ¹⁾ bekannten Verlauf mit

1) C. Fromme, Wied. Ann. 18. p. 442. 1883.

zwei Maximis und einem Minimum. Dieser Verlauf ändert sich nicht, wenn als Parallelleitung zum Unterbrecher die Röhre von 10,000 S. E.-Widerstand geschaltet wird. Doch sind, wie zu erwarten war, alle Werthe kleiner geworden. Denn, wenn auch mit Oeffnung des Unterbrechers das temporäre Moment so gut wie völlig verschwindet, so bleibt doch dem nicht im Funken übergehenden Theil des Extrastroms ein geschlossener Weg durch die Parallelleitung von freilich sehr grossem Widerstand, und deshalb muss die Abnahme $\delta.PM$ des permanenten Moments geringer ausfallen. Je kleiner der Widerstand der Parallelleitung (Röhre b und Röhre c), desto geringer wird $\delta.PM$, da sowohl der rasch verschwindende Theil des temporären Moments kleiner und der schliesslich langsam zum Verschwinden gebrachte Rest grösser ist, als auch namentlich der Extrastrom eine Bahn von kleinerem Widerstand durchläuft. Ist dann auch noch der Widerstand der ungetheilten Leitung nicht zu klein, sind die Molecularmagnete also nur wenig aus ihren permanenten Gleichgewichtslagen abgelenkt, so bewegen sich dieselben mit so kleiner Geschwindigkeit zurück, dass die $\delta.PM$ sich nicht von denjenigen Werthen unterscheiden, welche bei ausschliesslich langsamer Zurückführung der Kraft auf Null beobachtet werden (vgl. Tabelle 2 und die 5. Abhandlung). Das ist bei Röhre b etwa von $W = 40$, bei Röhre c etwa von $W = 30$ an der Fall.

§ 6. Es ist jetzt zu untersuchen, durch welche Eigenschaft der Rollen das Ausnahmeverhalten der grossen Widerstände eines Siemens'schen Rheostaten hervorgerufen wird. Da durch die bifilare Wicklung dieser Widerstandsrollen die Selbstinduction, wenn nicht ganz beseitigt, so doch auf einen sehr kleinen Betrag herabgedrückt ist, so wäre in erster Linie an einen Einfluss der electrostatischen Capacität zu denken. Wir wollen indessen allgemein den Einfluss beider Factoren, der Selbstinduction und der Capacität der Parallelleitung auf die Grösse von $\delta.PM$ zu bestimmen suchen.

Die Parallelleitung bilden jetzt Rollen von Wiedemann'schen Galvanometern. Dieselben sind bifilar gewickelt und daher in dreifacher Weise verwendbar: 1. Mit entgegengerichteter Schaltung beider Drähte, (im folgenden als Schaltung „ohne Selbstinduction“ O. S. I. bezeichnet); 2. mit gleich-

gerichteter Schaltung beider Drähte (Schaltung „mit Selbst-induction M. S. I.“); 3. mit nur einem der Drähte. Die Widerstände (W) und Zahl der Windungen (Z) der Rollen waren:

Rolle	a	a'	b	b'	α	β	γ	δ
W	1204	1208	191	184	515	1077	222	198
Z	2×2400	2×2400	2×1190	2×1195	2×1890	2×1700	2×1075	2×1190

Tabelle 9.

Drahtbündel in Paraffin. $PM_{\text{Max}} = 806$. In der ungetheilten Leitung $W = 0$.

In der Parallelleitung	$\delta.PM$ Einzelwerthe								Mittel
$W = \infty$									119
Rolle a M. S. I.	267	260	204	198	220	319	266		248
Rolle a' M. S. I.	220	221	191	240	243				223
Rollen $a + a'$ M. S. I.	163	157	147	161					157
Von Rolle a ein Draht	82,5	83,1							83
Rolle b M. S. I.	89	108	127	133	136				119
Rolle b' M. S. I.	188	117	150	156	141				150
Rollen $b + b'$ M. S. I.	123	124	169	110	94				124
Von Rolle b ein Draht	19,0	18,1	16,5						18
Rollen $a + b'$ M. S. I.	149	182	141	137					152

Aus diesen Versuchen ergibt sich:

1. Die Einzelwerthe sind, wenn auf M. S. I. geschaltet ist, sehr inconstant.

2. Wenn beide Drähte einer Rolle eingeschaltet sind, so ist $\delta.PM$ meist grösser als bei unterbrochener Parallelleitung, in einzelnen Werthen bis $2\frac{1}{2}$ mal so gross. Schaltet man einen Draht aus, so fällt $\delta.PM$ erheblich, bis auf $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{6}$ des vorigen Werthes.

3. Fügt man zu einer Rolle eine andere, ihr gleiche, hinzu, so wird $\delta.PM$ kleiner. Denselben Erfolg hat aber auch die Hinzufügung einer Rolle von kleinem Widerstand zu einer solchen von grösserem.

4. Die $\delta.PM$ sind sowohl bei Schaltung 1 als bei Schaltung 3 grösser, als wenn an Stelle der Rolle gleichviel Widerstand des Siemens'schen Rheostaten eingeschaltet wäre (vgl. Tab. 2).

Die folgenden Versuche bezweckten eine Vergleichung der Schaltungen 1 und 2, sie sind mit demselben Drahtbündel ausgeführt $PM_{\text{Max}} = 801$.

Tabelle 10.
Die $\delta.PM$ sind die Mittel aus 6 Einzelwerthen.

Rolle	$\overset{a}{\text{M. S. I.}}$	$\overset{a}{\text{G. S. I.}}$	$\overset{a'}{\text{O. S. I.}}$	$\overset{a}{\text{O. S. J.}} + \overset{a'}{\text{O. S. I.}}$	$\overset{a}{\text{M. S. J.}} + \overset{a'}{\text{M. S. I.}}$	$\overset{a}{\text{M. S. J.}} + \overset{a'}{\text{O. S. I.}}$	$\overset{b}{\text{M. S. I.}}$
$\delta.PM$	229	143	136	137	142	157	131
Grösste Abweichung der Einzelwerthe voneinander	102	22	14	7	9	27	64

Rolle	$\overset{b}{\text{O. S. I.}}$	$\overset{b'}{\text{M. S. I.}}$	$\overset{b}{\text{O. S. I.}}$	$\overset{b}{\text{M. S. J.}} + \overset{b'}{\text{M. S. I.}}$	$\overset{b}{\text{O. S. J.}} + \overset{b'}{\text{O. S. I.}}$	$\overset{b}{\text{O. S. J.}} + \overset{b'}{\text{M. S. I.}}$	
$\delta.PM$	12	118	13	134	33	136	
Grösste Abweichung der Einzelwerthe voneinander	0,4	75	0,4	66	1,1	88	

Geht man also von der gleichgerichteten Schaltung der beiden Drähte einer Rolle zur entgegengerichteten, d. h. von grosser Selbstinduction zu kleiner über, so nimmt $\delta.PM$ erheblich ab, namentlich bei den Rollen (b und b') von geringerem Widerstand, weniger bei denjenigen von grösserem (a und a'), wo es auch dann immer noch grösser als bei unterbrochener Parallelleitung bleibt. Zugleich werden die Schankungen der Einzelwerthe bedeutend kleiner. Bilden zwei gleiche Rollen die Parallelleitung, so ist die Schaltung, ob beide M. S. I. oder beide O. S. I., ohne besonderen Einfluss auf die Grösse von $\delta.PM$ und auf seine Schwankungen, solange der Widerstand der Rollen (a und a') gross ist, dagegen liefert bei Rollen von kleinem Widerstand (b und b') die Schaltung O. S. I. bedeutend kleinere und constantere Werthe als diejenige M. S. I. Ist von den Rollen b und b' die eine M. S. I., die andere O. S. I. geschaltet, so verhält sich $\delta.PM$ nicht anders, als ob beide M. S. I. geschaltet wären, während die Rollen a und a' von grösserem Widerstand beide M. S. I. oder O. S. I. oder verschieden geschaltet sein können, ohne dass $\delta.PM$ erheblich sich änderte.

Die Versuche mit Flüssigkeitswiderständen als Parallelleitung im § 5 hatten ergeben, dass $\delta.PM$ mit wachsendem Widerstand der Parallelleitung wächst. Dasselbe wird im Folgenden nochmals aus Versuchen hervorgehen, bei denen *getheilte* Rheostatenwiderstände die Parallelleitung bildeten. Dies war auch das a priori zu erwartende normale Verhalten.

Bei den bis jetzt beschriebenen Experimenten mit Galvanometerrollen trat dasselbe aber nicht ein, wenn die Rollen M. S. I. geschaltet waren, und selbst bei Schaltung O. S. I. folgten nur die Rollen b und b' dem obigen Gesetz, nicht die Rollen a und a' . Das Verhalten der Rollen α , β , γ , δ , und der jedesmal gleichen α' , β' , γ' , δ' ergibt sich aus nachstehender Versuchsreihe.

Tabelle 11.

Drahtbündel in Paraffin. $PM_{\text{Max}} = 910$. $\delta.PM$.

In der Parallel- leitung	In der ungetheilten Leitung			
	$W = 0$		$W = 30$	
	M. S. I.	O. S. I.	M. S. I.	O. S. I.
α	464	38	262	- 13
$\alpha + \alpha'$	362	67	150	- 9
β	263	70	212	- 7
$\beta + \beta'$	217	103	106	- 9
γ	142	11	44	- 12
$\gamma + \gamma'$	158	30	151	- 12
δ	178	8	150	- 13
$\delta + \delta'$	148	27	88	- 13

Das negative Vorzeichen bedeutet Zunahme.

Ist also auf O. S. I. geschaltet, — und ist in der ungetheilten Leitung $W = 0$, — so wächst $\delta.PM$, wenn zu einer Rolle eine zweite gleiche hinzugefügt, der Widerstand der Parallelleitung also verdoppelt wird. Ebenso folgen sich dann die $\delta.PM$ in der Reihenfolge der Widerstände der Rollen: $\delta \gamma \alpha \beta$ resp. $\delta + \delta'$, $\gamma + \gamma'$, $\alpha + \alpha'$, $\beta + \beta'$. Bei Schaltung O. S. I. zeigen also die Rollen ein normales Verhalten. Bei $W = 30$ in der ungetheilten Leitung macht sich die spezifische Wirkung der kleineren Kraft ($W = 30$) nach der grösseren ($W = 0$) (vgl. die 5. Abhandlung und die Tab. 2 und 8 der

vorliegenden) als Zunahme von PM geltend, wenn der Widerstand der Parallelleitung nicht zu gross ist, d. h. bei allen Rollen mit Ausnahme von $\beta + \beta$.

Ist dagegen auf M. S. I. geschaltet, so wird, bei $W = 0$ und bei $W = 30$ in der Hauptleitung, durch Zufügung der zweiten Rolle δ . PM nur bei γ grösser, bei α , β und δ aber kleiner. Auch ordnen sich die δ . PM nicht mehr in die Reihenfolge der Rollenwiderstände $\delta\gamma\alpha\beta$, sondern in diejenige der Windungszahlen $\gamma\delta\beta\alpha$.

Ausführliche Versuche mit Rheostatenwiderständen in der ungetheilten Leitung, welche zwischen $W = 0$ und $W = 300$ Ohms variirten, und bei denen die Rolle α die Parallelleitung bildete, ergaben durchweg grössere δ . PM als bei unterbrochener Parallelleitung, sowohl wenn M. S. I. geschaltet war, als auch noch bei Schaltung O. S. I.; ausgenommen im letzteren Falle, wenn der Widerstand der un-getheilten Leitung $W = 50$ überschritt, der magnetisirende Strom also schwach war (vgl. Tab. 1).

§ 7. Dagegen war bei einem *Eisenstab* die Schaltung der Drähte von Rolle a oder b , ob M. S. I. oder O. S. I., ohne jeglichen Einfluss auf die Grösse von δ . PM . Man wird vermuthen, dass dies eine Folge der geringeren Geschwindigkeit ist, mit welcher bei Oeffnung des Unterbrechers das magnetische Moment des Eisenstabes vermöge der Bildung inducirter Ströme in seiner Masse abfällt. Bei einem Drahtbündel liess sich nun ein langsames Verschwinden des magnetischen Moments dadurch erreichen, dass man das Bündel mit einer Metallröhre umgab.

Die Parallelleitung wurde durch Rolle β gebildet, welche entweder M. S. I. oder O. S. I. geschaltet war. $PM_{\text{Max}} = 770$. Dann war δ . PM bei jeder Schaltung der Rolle gleich Null, wenn man eine der Länge nach geschlossene Metallröhre anwendete. Das magnetische Moment nahm also jetzt in Folge der in der Metallröhre bei Oeffnung des Platinunterbrechers inducirten Ströme so langsam ab, dass die Schaltung der Rolle gleichgültig war. Nachdem die Metallröhre aufgeschlitzt war, hatte δ . PM folgende Werthe:

Ohne
Mit P
 δ . PM

Schal
Draht
wird:
1,63
Abna

S

In d
Parall
leitung F

δ . PM (M

Gröss
Differenz
Einzelwe

dann
Zah
gros
über
nien
geri
Sch

der
wic
ein
suc

Tabelle 12.

	Ohne Metall- röhre	Mit sehr dünner Metallröhre	Mit dicker Metallröhre
Ohne Parallelleitung	112,0	86,7	56,7
Mit Parallelleitung { M. S. I.	171,1	91,2	59,0
{ O. S. I.	66,7	56,2	36,1
$\delta.PM(M.S.I.)/\delta.PM(O.S.I.)$	2,56	1,62	1,63

Es nähern sich also in der That die mit verschiedener Schaltung der Rolle erhaltenen $\delta.PM$ einander an, wenn das Drahtbündel mit einem aufgeschlitzten Metallrohr umgeben wird: das Verhältniss der $\delta.PM$ geht von 2,56 auf 1,62 resp. 1,63 herab; und dies ist hauptsächlich die Folge der starken Abnahme, welche $\delta.PM$ bei Schaltung M. S. J. erleidet.

Das Verhalten eines Stahlstabes zeigt die folgende Tabelle.

Tabelle 13.

Stahlstab. $PM_{Max} = 816$. In der ungetheilten Leitung $W = 0$.

In der Parallel- leitung Rolle	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a + a'</i>	<i>a + a'</i>	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>b + b'</i>	<i>b + b'</i>	Parallel- leitung unterbr.
	M. S. I.	O. S. I.	M. S. I.	O. S. I.	M. S. I.	O. S. I.	M. S. I.	O. S. I.	
$\delta.PM$ (Mittel)	52,8	51,9	48,7	50,5	35,1	16,6	41,3	29,6	47,1
Grösste Differenz der Einzelwerthe	2,0	1,2	0,5	0,5	4,6	0,6	1,9	0,7	0,2

Bei dem Stahlstab ist also ein Einfluss der Schaltung nur dann bemerkbar, wenn der Rollenwiderstand (oder auch die Zahl der Windungen) klein ist (b und b'), nicht aber wenn er gross ist (a und a'). Die mit Parallelleitung erhaltenen $\delta.PM$ übersteigen das bei unterbrochener Parallelleitung beobachtete niemals erheblich, auch die Inconstanz der Einzelwerthe ist geringfügig, doch grösser bei Schaltung M. S. I., als bei Schaltung O. S. I.

§ 8. Bisher wurde nur selten (vgl. Tab. 9) Gebrauch von der dritten Schaltungsweise gemacht, welche die bifilar gewickelten Rollen zulassen, nämlich von der Verwendung nur eines der beiden Drähte als Parallelleitung. Derartige Versuche ergänzen jedoch die bisherigen in wirksamer Weise.

Denn während die Rolle bei der ersten Schaltungsweise fast ausschliesslich Capacität besitzt, so tritt dagegen bei der dritten die Selbstinduction in den Vordergrund.

In die beiden folgenden Tabellen sind auch Versuche aufgenommen, welche erst in einem späteren Abschnitt (§ 11) besprochen werden sollen, nämlich Versuche über die Zunahme des um $\delta \cdot PM$ geschwächten PM_{Max} durch einen schwachen, dem magnetisirenden gleich gerichteten Strom.

Tabelle 14.

Drahtbündel in Paraffin. $PM_{\text{Max}} = 922$. In der ungetheilten Leitung $W=0$. Die Parallelleitung wird gebildet entweder durch einen Flüssigkeitswiderstand (gerade Glasröhre mit verdünnter CuSO_4 -Lösung und beweglichen Cu-Electroden) oder durch Widerstände des Siemens'schen Rheostaten oder durch Galvanometerrollen. Die Zunahme des geschwächten PM wird durch einen Strom mit $W = 20$ hervorgebracht.

Flüssigkeitswiderstände		Widerstände d. Siemens'schen Rheostaten				Rollenwiderstände		
$\delta \cdot PM$	Zunahme	W	$\delta \cdot PM$	Zunahme	Rolle	$\delta \cdot PM$	Zunahme	
48,5	31,0	1000 (getheilt)	69,0	39,5	δ M. S. I. ($W=198$)	133,7	62,2	
62,0	37,7	1000 "	68,0	39,5	"	186,8	94,8	
73,0	41,2	1000 (ganz)	71,0	40,0	"	105,5	46,7	
82,0	46,5	1000 "	70,0	38,6	β M. S. I. ($W=1111$)	254,5	156,0	
90,0	49,0	1000 + 1000	99,5	50,5	β O. S. I.	75,2	40,7	
101,5	54,5	2000 (ganz)	142,0	73,8	β 1 Draht ($W=555$)	54,0	28,4	
106,4	57,5	2000 "	143,0	73,5	$\beta + \beta$ je 1 Draht			
110,5	60,5	2000 "	126,2	64,2	($W=1093$)	78,2	38,0	
113,1	63,9	3000 (2000			$\beta + \beta + a$ je 1 Draht			
114,6	63,1	+ 1000	125,4	62,8	($W=1695$)	95,9	49,0	
126,2	70,5	4000 (2000			$\beta + \beta + a + a'$ je 1 Draht			
		+ 1000 + 1000)	124,8	63,9	($W=2299$)	102,8	54,8	
		5000 (ganz)	241,7	152,7				
		5000 "	196,9	113,4				
		7000 (5000						
		+ 2000)	160,7	83,2				

Bei ausgeschalteter Parallelleitung war $\delta \cdot PM = 126,2$ und die Zunahme = 71,0. Liess man unter Einschaltung des Rheostatenwiderstandes $W = 400$ resp. 600 einen conträren Strom auf PM_{Max} wirken, so brachte derselbe die Abnahme 147,0 resp. 99,4 hervor, und die nachfolgende Zunahme betrug 138,5 resp. 98,9.

Tabelle 15.
Fortsetzung der vorigen Versuche. $P M_{\text{Max}}$ = war jetzt nur = 903.

Widerstände des Siemens'schen Rheostaten				Rollenwiderstände				
W	δ	P	M Zunahme	W	Rolle	δ	P	M Zunahme
200	10,6	18,4	72,0	2000	d) M. S. I. (W=198)	133,2	138,5	63,0
250	15,5	19,2	69,9	2000	"	147,5	156,7	72,8
350	25,3	23,5	77,0	2000	"	176,3	185,3	90,0
450	33,5	26,9	63,1	2200 (2000+200)	"	182,2	192,4	95,0
490	36,2	27,7	61,1	2500 (2000+500)	"	183,2	200,5	96,7
550	41,3	30,8	64,0	3000 (2000+1000)	"	190,3	225,0	99,7
650	49,0	32,0	64,0	4000 (2000+2000)	d) O. S. I.	10,4	125,0	17,1
750	54,0	34,4	64,0	4000 (2000+2000)	a) M. S. I. (W=1204)	242,2	122,8	156,0
850	60,3	35,8	70,5	4500 (2000+2500)	"	266,8	129,7	176,8
950	63,8	37,0	70,5	4500 (2000+2500) + 1000+500	a) O. S. I.	327,0	144,5	230,4
1100	70,3	40,3	70,7	4900 (2000+2900)	"	144,5	152,5	76,3
1300	77,0	43,0	126,0	+ 1000+500+...	"	152,5	162,4	80,5
1600	84,0	45,8	201,5	5000	a) 1 Draht	76,3	206,7	87,5
1900	90,2	48,6	122,0	5000	"	80,0	231,5	99,2
2200 (1000+1000+200)	99,0	52,0	117,5	5000	"	80,0	201,5	99,2
2500 (1000+1000+500)	102,5	53,6	117,5	5500 (5000+500)	a) M. S. I. (W=515)	321,6	196,9	225,6
2900 (1000+1000+500)	105,0	55,6	82,0	6000 (5000+1000)	"	354,0	150,5	255,8
+ 500+...	105,0	55,6	77,2	7000 (5000+2000)	"	358,0	145,2	258,5
			71,0	8000 (5000+3000)	"	467,0	131,2	333,0
			80,0	+ 1000	a) O. S. I.	40,5	150,3	28,0
			71,0	7000 (5000+2000)	"	40,8	132,0	28,2
			133,5	8000 (5000+3000)	a) 1 Draht	46,6	132,0	25,6
			128,8	+ 1000	"	50,2	133,5	27,6
			128,7	9000	"		133,5	
			72,7	9500	"		128,8	
			69,8	10000	"		128,7	
			70,8		"			

In den beiden Tabellen 14 und 15 schliessen wir die „Zunahme“ überschriebenen Reihen von der Besprechung aus; sie sollen erst im 11. Abschnitt discutirt werden. Wird die Parallelleitung durch Siemens'sche Rheostatenwiderstände mit Ausschluss des 2000er und des 5000er gebildet, und nimmt man die Widerstände als Abscissen, die $\delta.PM$ als Ordinaten, so erhält man eine regelmässig ansteigende Curve, welche sich asymptotisch einer im Abstände 123,7, dem $\delta.PM$ für $W = \infty$, zur Abscissenaxe gezogenen Parallelen annähert. Sobald dagegen der 2000er oder der 5000er in der Parallelleitung liegen, sind die $\delta.PM$ fast ausnahmslos grösser als 123,7. Das Gleiche ist mit einer Ausnahme (Tab. 14 Rolle δ) der Fall, wenn die Parallelleitung durch eine Rolle M. S. I. gebildet wird.¹⁾ Sind die Rollen O. S. I. geschaltet, so ordnet sich das $\delta.PM$ bei δ vollkommen in die mit den kleinen Rheostatenwiderständen construirte Curve ein, bei β und α ist es nur sehr wenig, bei a aber ganz erheblich zu gross, obwohl doch der Widerstand von a nur $W = 1204$ ist. Dafür hat freilich Rolle a die grösste Windungszahl. Wird von den Rollen nur ein Draht eingeschaltet, so liegt $\delta.PM$ stets über der Curve, vornehmlich bei kleineren Widerständen: bei Rolle a erscheint es dreimal, bei Rolle α 1,7 mal zu gross.

Ebenso verhielten sich einfach gewickelte Drahtrollen in dem Zustande, wie sie aus der Fabrik kamen. Eine Rolle von $W = 750$ S.E., als Parallelleitung eingeschaltet, ergab ein doppelt so grosses $\delta.PM$, wie der Widerstand 750 des Siemens'schen Rheostaten. Dagegen lieferten zwei Rollen mit den grossen Widerständen 5750 und 6300 S.E. normale $\delta.PM$.

§ 9. Von Widerständen, welche nach Chaperon's Verfahren gewickelt waren, untersuchte ich drei. Dieselben waren gleich 1000, 2000 und 3000 S.E. Zunächst schaltete ich den ersten abwechselnd mit einem Tausender meines Siemens'schen Rheostaten als Parallelleitung zum Platinunterbrecher. Bei dem Drahtbündel im Paraffin war dann $\delta.PM$ stets kleiner, wenn der Chaperon'sche Widerstand eingeschaltet war, mochte der magnetisirende Strom stark oder schwach sein. Dagegen war

1) Die $\delta.PM$ der Tabelle 14 sind, um die Vergleichbarkeit mit Tab. 15 herzustellen, im Verhältnisse 903/922 zu verkleinern.

$\delta.PM$
schen
des Rh
widerst
licher
stände

Draht
Die P
2000 u
und ei
des P
magne

In
le

50
+ 50

100

20

§. PM das gleiche, wenn die Parallelleitung von der Chaperon'schen Rolle oder von der Summe $500 + 200 + \dots = 1000$ des Rheostaten oder auch von einem geradlinigen Flüssigkeitswiderstand der gleichen Grösse gebildet war. Etwas ausführlicher mögen die Versuche mit den Chaperon'schen Widerständen $W = 2000$ und $W = 3000$ beschrieben werden.

Tabelle 16.

Drahtbündel in Paraffin. $PM_{\text{Max}} = 973$. In der Hauptleitung $W = 0$. Die Parallelleitung bilden entweder die Chaperon'schen Widerstände 2000 und 3000 oder der Siemens'sche Rheostat von in Summa 10000 S. E. und ein kleinerer von in Summa 1000 S. E. Nach erfolgter Schwächung des PM_{Max} liess man einen Strom mit $W = 20$ in der Richtung des magnetisirenden wirken. Ueber die durch denselben bewirkte Zunahme des PM vgl. § 11.

In der Parallelleitung $W =$	Abnahme des PM	Zunahme des PM durch Strom mit $W = 20$	In der Parallelleitung $W =$	Abnahme des PM	Zunahme des PM durch Strom mit $W = 20$
2000 Chap.	89,0 89,5	47,0 48,0	2000 + 1000 = 3000 Siem.	106,5 114,9 113,9	51,9 56,7 56,6
500 + 200 + ... + 500 + 200 + ... = 2000 Siem.	90,5 90,2	47,2 47,2	2000 + 3000 = 5000 Chap.	110,9 109,7 110,0	57,9 58,0 58,0
1000 + 1000 = 2000 Siem.	93,8 94,5	47,6 47,5	2000 + 1000 + 500 + 200 + ... + 500 + 200 + ... = 5000 Siem.	116,5 116,6	58,5 57,6
2000 Siem.	129,0 122,0	60,0 57,2	3000 Chap.	100,2 100,3 99,9	53,2 52,8 51,0
1000 + 500 + 200 + ... + 500 + 200 + ... = 3000 Siem.	102,0 102,5	52,5 52,0	2000 + 1000 + 1000 + 500 + ... = 5000 Siem.	118,3 119,0	58,7 58,5
1000 + 1000 + 500 + 200 + ... = 3000 Siem.	105,2 106,5	54,0 53,0	5000 Siem.	174,5 167,5 189,4	87,8 85,4 97,8
2000 + 500 + 200 + ... = 3000 Siem.	112,5 116,3	55,3 56,0	∞	128,0 125,0 123,5	68,2 66,3 64,6

Tabelle 17.

Eine Anzahl dünner, verkupfelter Eisendrähte, derart in eine Glasröhre gesteckt, dass sie sich in einer möglichst geringen Anzahl von Punkten berührten. $PM_{\text{Max}} = 940$.

Widerstand in der Parallelleitung $W = (\text{Siemens})$	Abnahme des PM des	Widerstand in der Parallelleitung $W = (\text{Siemens})$	Abnahme des PM des	Widerstand in der Parallelleitung $W = (\text{Chaparon})$	Abnahme des PM des
100	0	2000 + 1000 + 500 + ..	34,9	2000	12,2
200	0	= 4000		3000	17,0
500	1,5	2000 + 1000 + 1000	33,7	2000 + 3000 = 5000	23,7
1000	4,8	+ 500 + ... = 5000			
1500	9,5		228,6 197,0 171,3 216,0 211,0	Parallelleitung unterbrochen	52,0
1000 + 1000 = 2000	15,0	5000			
1000 + 500 + ...	13,0				
= 2000					
2000	94,0 75,5 93,5 83,0	5000 + 500 = 5500	108,0 99,4 98,5 111,5 99,0 155,6 101,1		
1000 + 1000 + 500 + ..	20,2	5000 + 2000 = 7000			
= 3000					
2000 + 500 + 200 + ...	36,1	5000 + 100 + 1000			
= 3000		= 7000	69,6 60,0 80,4		

Die Glasröhre wurde nun vollständig mit Quecksilber gefüllt sodass alle Drähte leitend miteinander verbunden waren.

Widerstand in der Parallel- leitung	1000 + 500 + 200 + ... = 2000 Siem.	2000 Siem.	2000 + 1000 + 1000 + 500 + 200 + ... = 5000 Siem.	5000 Siem.
Abnahme des PM	12,5	13,3	14,6	16,0
Widerstand in der Parallel- leitung	2000 Chap.	3000 Chap.	2000 + 3000 = 5000 Chap.	∞
Abnahme des PM	12,1	13,2	14,0	16,2

Aus diesen Versuchen geht zweierlei hervor, einmal, dass bei einer nach Chaperon gewickelten Drahtrolle sich die geringste Abnahme von PM findet, welche sogar derjenigen noch nachsteht, die man bei einer möglichst weit durchgeführten Theilung Siemens'scher Drahtwiderstände beobachtet; sodann, dass die Art der Wicklung und die Zusammensetzung des die Parallelleitung bildenden Widerstandes nur einen geringen Einfluss auf $\delta.PM$ ausübt, wenn man die Entstehung inducirter Ströme in dem Drahtbündel durch Einfüllung von Quecksilber zwischen die Drähte ermöglicht, d. h. das Verschwinden des inducirten Moments möglichst verlangsamt.

In auffälliger Weise zeigt die Wirkungen in der Masse des Körpers inducirter Ströme auch folgende Versuche, bei denen eine Wiedemann'sche Rolle, auf grosse oder kleine Selbstinduction geschaltet, die Parallelleitung bildete.

Tabelle 18.

Das Drahtbündel der Tab. 17, ohne oder mit Quecksilber. $PM_{\text{Max}} = 938$.

Die Parallelleitung bildet Rolle	Ohne Quecksilber		Mit Quecksilber	
	$\delta.PM$		$\delta.PM$	
	Rolle ohne S. I.	Rolle mit S. I.	Rolle ohne S. I.	Rolle mit S. I.
$\delta) W = 198$	0,6	355,2	1,1	11,4
Windungszahl 2×1190	0,0	48,6	0,0	6,1
		98,4	0,8	9,5
		207,5		9,8
		196,0		
$\alpha) W = 515$	1,9	184,2	6,2	33,0
Windungszahl 2×1890	1,5	405,4	8,4	27,7
		215,4	8,2	24,9
		485,0		16,5
				23,8

Es wird also der beim Fehlen inducirter Ströme in der Masse des Drahtbündels enorme Einfluss der Rollenschaltung durch die Bildung von Inductionsströmen fast aufgehoben, und da die Wirkung derselben darin besteht, das Verschwinden des Magnetismus zu verzögern, so können wir hieraus schliessen, dass die Beschaffenheit der die Parallelleitung bildenden Widerstände einen um so kleineren Einfluss auf die Abnahme des

PM ausübt, je langsamer der Magnetismus des Körpers verschwindet und je gleichmässiger also der Extrastrom abläuft. Das ist auch durchaus verständlich. Damit würde auch das Verhalten von Eisenstäben (§ 3) seine Erklärung finden.

§ 10. Durch Oeffnung des Platinunterbrechers wurde nur ein, je nach dem Widerstand der Parallelschliessung, mehr oder weniger grosser Theil der magnetisirenden Kraft zum raschen Verschwinden gebracht, den Rest reducirte man *langsam* auf Null. Trotzdem erfuhr PM_{Max} eine Abnahme. Was nun mit der jetzigen Versuchsanordnung bei Eisen- oder Stahlkörpern jeder Form beobachtet worden ist, das war ohne Anlegung einer Parallelleitung bei Eisenstäben schon früher (6. Abhandlung)¹⁾ gefunden worden: Rasche, aber continuirliche Einschaltung von Flüssigkeitswiderstand, bis das inducirte Moment auf vielleicht die Hälfte oder tiefer gesunken, darauf langsame Einschaltung, bis auch der Rest verschwunden war, verminderte dort merklich das PM_{Max} eines Eisenstabes. Man könnte nun vermuthen, dass eine Abnahme des PM_{Max} immer nur dann erfolgt, wenn schon durch den plötzlichen Abfall der Kraft das *gesammte* magnetische Moment, d. h. die Summe von verschwindendem und permanentem Magnetismus, auf einen Werth, *kleiner* als PM_{Max} , herabgegangen ist. Das erwies sich aber weder bei den früheren Versuchen noch bei den jetzigen als erforderlich (vgl. Tab. 19). Wir ziehen hieraus den Schluss, dass die Molecularmagnete schon während der Periode raschen Abfalls der Kraft, d. h. in der Zeit ihres schnellen Zurückschwingens sich zu neuen Gruppen mit neuen permanenten Gleichgewichtslagen ordnen.

Von besonderem Werthe schien die Beantwortung der Frage, wie gross das *temporäre* Moment ist, welches nach dem raschen Abfall der Kraft noch verbleibt, verglichen mit demjenigen, welches nach einer ebenso grossen, aber langsamen Abnahme der magnetisirenden Kraft beobachtet wird²⁾. Bei

1) C. Fromme, Wied. Ann. 44. p. 138. 1891.

2) Dass die temporären Momente in beiden Fällen vollkommen einander gleich seien, wird man schon deshalb nicht muthmaassen dürfen, weil ja die permanenten Momente ungleich sind, und (2. Abhandl.) bei ungleichen permanenten Momenten in der Regel auch verschieden grosse temporäre Momente von der nämlichen Kraft inducirt werden.

den folgenden Versuchen mit dem Drahtbündel in Paraffin dienten als Parallelleitung die Rollen b ($W = 191$ Ohm) und b' ($W = 184$ Ohm), auf grosse oder kleine Selbstinduction geschaltet. Wurde ein der Rolle b' gleicher Rheostatenwiderstand nach Entfernung der Rolle in den *ungetheilten* Stromkreis *allmählich* zugeschaltet, so fiel das verschwindende Moment auf $TM = 196,8$. Wurde der Strom aber sofort mit diesem Widerstand geschlossen, so war $TM = 37,6$.

Die Differenz $196,8 - 37,6 = 159,2$ ist also die Hysteresis.

Tabelle 19.

Drahtbündel in Paraffin. $PM_{\text{Max}} = 790$.

Die Parallelleitung bildet					
Rolle b' mit grosser S. I.			Rolle b' mit kleiner S. I.		
Abnahme des PM_{Max}	Verschw. Moment TM	Ganzes Moment weniger PM_{Max}	Abnahme des PM_{Max}	Verschw. Moment TM	Ganzes Moment weniger PM_{Max}
51,8	143,4	+ 91,6	9,5	140,0	130,5
83,4	111,2	+ 27,8	8,7	140,0	131,3
100,7	79,2	- 21,5	8,8	140,4	131,6
102,2	76,0	- 26,2	9,6	140,5	130,9
103,5	75,2	- 28,3			
111,8	65,2	- 46,6			

Zwei Parallelleitungen angelegt, die eine gebildet von Rolle b ,
die andere von Rolle b' .

b und b' mit grosser S. I.			b und b' mit kleiner S. I.		
Abnahme des PM_{Max}	Verschw. Moment TM	Ganzes Moment weniger PM_{Max}	Abnahme des PM_{Max}	Verschw. Moment TM	Ganzes Moment weniger PM_{Max}
77,5	161,5	84,0	2,5	285,7	283,2
83,3	146,0	62,7	2,3	287,6	285,3
90,9	133,4	42,5	1,5	290,7	288,6
88,3	132,7	44,4	1,3	290,5	289,2
100,9	119,7	18,8			

b mit kleiner und b' mit grosser S. I.

Abnahme des $P M_{\text{Max}}$	Verschw. Moment $T M$	Ganzes Moment weniger $P M_{\text{Max}}$
4,7	292,7	288,0
4,0	295,5	291,5

Es folgt aus diesen Versuchen: Nach langsamer Zuschaltung von Widerstand in den Stromkreis erhält das verschwindende Moment seinen grössten Werth 196,8. Es ist nur etwa $\frac{7}{10}$ des Maximums, wenn der Widerstand eine kleine Selbstinduction besitzt und rasch eingeführt wird, und es nimmt noch viel kleinere Werthe an, wenn die Selbstinduction des Widerstandes gross ist. Bei kleiner Selbstinduction ergiebt die Wiederholung des Versuches constante Werthe von $\delta \cdot P M$ und von $T M$, bei grosser Selbstinduction aber schwanken mit den $\delta \cdot P M$ auch die $T M$ erheblich und zwar nehmen sie ab, wenn die $\delta \cdot P M$ zunehmen, indem sie diesen etwa umgekehrt proportional bleiben.

Sind zwei gleiche Parallelleitungen angelegt, von denen die eine auf kleine Selbstinduction geschaltet ist, so kann die zweite beliebig geschaltet sein, ohne dass sich die Werthe von $\delta \cdot P M$ und $T M$ wesentlich ändern.

Somit hängt die Grösse des durch eine magnetisirende Kraft inducirten verschwindenden Moments, wie von der Geschwindigkeit des *Ansteigens* der Kraft von Null an (3. Abhandlung)¹⁾, so auch von der Geschwindigkeit ab, mit welcher die Kraft von einem höheren Werthe an auf den betreffenden herabgesunken ist, $T M$ wird also mit wachsender Magnetisirungsgeschwindigkeit grösser und mit wachsender Entmagnetisirungsgeschwindigkeit kleiner, und es zeigt im letzteren Fall um so geringere Werthe, je kleiner auch das permanente Moment gefunden wird.

§ 11. Um die Aenderung des Zustandes eines permanenten Moments, d. h. die Aenderung in der Gruppierung der Molecularmagnete zu bestimmen, habe ich mich in den früheren

1) C. Fromme, Wied. Ann. 5. p. 345. 1878.

Abhandlungen des Mittels bedient, eine schwache magnetisirende Kraft wirken zu lassen und die Grösse des inducirten Moments und die Aenderung des permanenten durch dieselbe zu beobachten. Dabei hatte sich u. a. ergeben, dass wenn das permanente Moment durch Unterbrechung des Stromes einen Verlust erlitten hatte, ein schwacher, dem magnetisirenden gleichgerichteter Strom dasselbe weniger steigerte, als wenn ein ebenso grosser Verlust durch Erschütterungen oder durch einen dem magnetisirenden entgegengerichteten Strom herbeigeführt war.

Bei den vorliegenden Versuchen habe ich mich darauf beschränkt, eine kleine der magnetisirenden *gleichgerichtete* Kraft auf $PM_{\text{Max}} - \delta.PM$ wirken zu lassen und die Zunahme des *permanenten* Moments durch dasselbe bestimmen. Die Beobachtungen sind in den Tabellen 14, 15 und 16 schon enthalten und führen zu folgenden Resultaten:

1. Welcher Art auch der zum Unterbrecher parallel geschaltete Widerstand gewesen sein mag, auf jeden Fall ist die Zunahme des PM durch die nachfolgende Kraft kleiner, als wenn derselbe Verlust $\delta.PM$ durch eine der magnetisirenden entgegengerichtete Kraft hervorgebracht war.

2. Bestand die Parallelleitung aus einem grossen, ungetheilten Siemens'schen Rheostatenwiderstand oder aus einer auf grosse S. I. geschalteten Wiedemann'schen Galvanometerrolle oder aus dem einen Draht einer solchen, so ist die Zunahme bei gleichem Verlust $\delta.PM$ kleiner, als wenn ein Flüssigkeitswiderstand oder ein getheilter Siemens'scher Rheostatenwiderstand die Parallelleitung bildete, und auch kleiner, als wenn der Strom ohne Parallelleitung unterbrochen worden war.

3. War ein Chaperon'scher Widerstand parallel zum Unterbrecher geschaltet, so ist — auf gleichen Verlust $\delta.PM$ reducirt — die Zunahme noch etwas grösser, als wenn ein getheilter Siemens'scher Rheostatenwiderstand die Parallelleitung bildete. Ein Chaperon'scher Widerstand verhält sich hierin wie ein geradliniger Flüssigkeitswiderstand.

Demnach ist die Beschaffenheit der Parallelleitung von Einfluss nicht nur auf die *Grösse* des resultirenden PM , sondern auch auf dessen *Zustand*, und zwar in dem Sinne, dass

sich derselbe weniger leicht in den ursprünglichen (denjenigen des PM_{\max}) zurückführen lässt, wenn ein grosser, ganzer Siemens'scher Rheostatenwiderstand oder eine auf grosse Selbstinduction geschaltete Galvanometerrolle oder ein Draht derselben die Parallelleitung bildete, als wenn man für diese einen getheilten, wenn auch in Summa grossen Rheostatenwiderstand, einen geradlinigen Flüssigkeitswiderstand, eine auf kleine Selbstinduction geschaltete Galvanometerrolle von nicht zu grossem Widerstand oder endlich eine nach Chaperon gewickelte Rolle gewählt hatte.

§ 12. Die erhaltenen Resultate seien nun in der Hauptsache zusammengestellt:

a) Wenn parallel zum Unterbrecher eines magnetisirenden Stromkreises ein Widerstand geschaltet ist, und die Reduction der magnetisirenden Kraft auf Null in der Weise vorgenommen wird, dass man zuerst durch Oeffnung des Unterbrechers einen Theil der Kraft rasch entfernt, darauf aber durch langsame Zuschaltung von Flüssigkeitswiderstand den Rest langsam, so ist der Verlust an permanentem Moment nicht in jedem Falle kleiner, als wenn ohne Parallelleitung unterbrochen wird, also ein ausschliesslich rascher Abfall der Kraft stattfindet.

b) Normal ist der Verlust, d. h. kleiner als bei fehlender Parallelleitung und stetig wachsend, wenn der Widerstand der Parallelleitung bis $W = \infty$ wächst, so lange die Parallelleitung aus einem geradlinigen Flüssigkeitswiderstand oder aus einer nach Chaperon'schem Verfahren gewickelten Rolle oder aus einem kleinen oder einer Summe von kleineren Siemens'schen Rheostatenwiderständen besteht.

c) Er erscheint dagegen, im Vergleich zum Widerstande der Parallelleitung zu gross, wenn dieselbe einen grossen, ganzen Siemens'schen Rheostatenwiderstand ($W = 2000$ oder $W = 5000$) enthält oder aus einer Wiedemann'schen Galvanometerrolle besteht. Nur bei sehr schwachen magnetisirenden Kräften tritt das normale Verhalten ein. Mit der anomalen Grösse des Verlustes ist stets eine starke Veränderlichkeit desselben verbunden.

d) Eine Wiedemann'sche Galvanometerrolle weicht am meisten von dem normalen Verhalten ab, wenn ihre beiden Drähte auf grosse Selbstinduction geschaltet sind, weniger,

wenn nur einer der beiden Drähte die Parallelleitung bildet, oder die beiden Drähte auf kleine Selbstinduction geschaltet sind. Im letzten Falle ist bei kleinem Widerstand der Rolle der Verlust von normaler Grösse.

e) Mit besonderer Intensität treten die beschriebenen Erscheinungen bei Bündeln von einander isolirter Drähte auf, weniger ausgeprägt sind sie bei Stahlstäben, bei Eisenstäben fehlt fast jede Spur. Sie nehmen an Stärke ab, wenn man die Unterbrechung an Quecksilber statt an Platin ausführt, oder wenn man das Drahtbündel mit einer aufgeschlitzten Metallröhre umgiebt, und sie verschwinden beinahe ganz, wenn diese Röhre geschlossen ist, oder die Drähte durch Quecksilber leitend miteinander verbunden sind.

f) Die Beschaffenheit der Parallelleitung beeinflusst nicht nur die Grösse des resultirenden permanenten Moments, sondern auch dessen Zustand.

g) Das temporäre Moment, welches der Körper nach Oeffnung des Unterbrechers noch besitzt, ist ebenso wie der Verlust an permanentem Moment von der Beschaffenheit der Parallelleitung abhängig und fällt um so kleiner aus, je grösser cet. par. der Verlust an permanentem Moment wird.

§ 13. Die Erklärung dieser Resultate ergiebt sich aus den Eigenschaften der Selbstinduction und der electrostatischen Capacität der Widerstände, welche als Parallelleitung zum Unterbrecher dienen. Denken wir uns zuerst einen Widerstand, welcher von beiden Eigenschaften frei ist. Wenn der Unterbrecher geöffnet wird, verschwindet der grössere Theil der magnetisirenden Kraft und damit des inducirten Magnetismus, und der Extrastrom gleicht sich theils im Funken an der Unterbrechungstelle aus, theils nimmt er seinen Weg durch die Parallelleitung. Es bieten sich ihm also zwei Wege des Ausgleichs, und da ausserdem noch der Rest des Stromes langsam auf Null reducirt wird, so wird der Verlust an permanentem Moment kleiner ausfallen, als wenn man bei fehlender Parallelleitung den ganzen Strom plötzlich auf Null gebracht hätte. Dies ist auch noch dann der Fall, wenn die Parallelleitung nicht ganz frei von Selbstinduction oder Capacität ist, sobald nämlich der magnetisirende Strom so schwach ist, dass sich beim Oeffnen des Unterbrechers kein

Funken bildet. Denn nun ist dem Extrastrom wenigstens die Möglichkeit des Ausgleichs durch die angelegte Parallelleitung geboten.

Ist die Parallelschliessung nicht frei von Selbstinduction, so ist folgendes zu beachten: Die Selbstinduction flacht den Ablauf des Extrastroms ab, seine magnetisierende Wirkung wird dadurch kleiner und der Verlust $\delta.PM$ daher grösser. Ueberwiegend Selbstinduction findet sich bei den einfach und gleichsinnig aufgewickelten Drahtrollen und bei den bifilar gewickelten Rollen, solange man nur den einen der beiden Drähte benutzt. Schaltet man also eine solche Rolle parallel zum Unterbrecher, so erhält man ein grösseres $\delta.PM$, als wenn man gleichviel Widerstand, bestehend aus einer grösseren Anzahl kleiner bifilar gewickelter Widerstandsrollen benutzt. Denn bei diesen ist der bifilaren Wicklung wegen die Selbstinduction zu vernachlässigen. Sind dagegen diese bifilar gewickelten Widerstände grösser, so tritt nun eine merkliche electrostatische Capacität auf. Eine solche Rolle, parallel zum Unterbrecher geschaltet, wirkt wie ein Condensator, welcher vom Extrastrom geladen wird. Der Extrastrom wird in seinem Ablaufe gehemmt, und es tritt unter Umständen eine rückwärts verlaufende Electricitätsbewegung, d. h. electriche Schwingungen ein. In Folge dessen ist $\delta.PM$ grösser, als bei Schaltung der äquivalenten Summe kleinerer bifilar gewickelter Widerstände in die Parallelschliessung und häufig auch grösser, als bei fehlender Parallelleitung. Gleichzeitig und im gleichen Sinne wirken Selbstinduction und Capacität, wenn man als Parallelleitung eine bifilar gewickelte Rolle benutzt, deren beide Drähte in gleiche Richtung geschaltet sind. So erhält man die grössten Werthe von $\delta.PM$. Je grösser der Widerstand einer Rolle ist, desto geringeren Einfluss übt ihre Selbstinduction auf $\delta.PM$ aus. Denn je grösser der Widerstand, desto kleiner ist ja der Antheil des Extrastromes, welcher durch die Parallelleitung fliesst, desto grösser der im Funken sich ausgleichende.

Dagegen tritt nun die Eigenschaft der electrostatischen Capacität in den Vordergrund. Fügt man zu einer Rolle von merklicher Capacität, etwa dem 5000er des Siemens'schen Rheostaten einen capacitätsfreien Widerstand, sei es auch

nur von geringer Grösse, hinzu, so wird $\delta.PM$ kleiner. Dies lässt sich vielleicht dadurch erklären, dass der hinzugefügte Widerstand das Zuströmen des Extrastromes zu dem Rollencondensator aufhält. Fügt man zu einer nicht capacitätsfreien Rolle eine zweite gleiche, so wird man beide Rollen vielleicht als zwei in Cascade geschaltete Condensatoren betrachten können, deren resultirende Capacität kleiner ist, als die einer einzelnen Rolle. Hiedurch liesse sich der in vielen Fällen nun kleinere Werth von $\delta.PM$ erklären. Wurden nach Chaperon'schem Verfahren gewickelte Widerstände als Parallellleitung benutzt, so nahm $\delta.PM$ die gleichen resp. noch etwas kleinere Werthe an, wie beim Gebrauch von geradlinigen Flüssigkeitswiderständen resp. einer Summe von bifilar gewickelten Drahtrollen. Daraus folgt, dass Chaperon'sche Rollen sowohl von Selbstinduction als von Capacität frei sind.

Je gleichmässiger der Extrastrom abläuft, desto geringer muss der Einfluss von Selbstinduction und Capacität der Parallellleitung auf das permanente Moment werden. Das ist aber der Fall bei Stäben, sowie bei Drahtbündeln, deren Drähte man leitend mit einander verbunden hat, oder welche von einem leitenden Rohre umgeben sind.

Einen gleichmässigeren Ablauf des Extrastromes erzielt man wohl auch durch Unterbrechung an Quecksilber statt an Platin, vielleicht treten auch aus diesem Grunde bei der Unterbrechung an Quecksilber die beschriebenen Erscheinungen weniger intensiv auf.

Die Eigenschaften von Drahtrollen betreffend führt diese Untersuchung demnach zu folgenden Resultaten:

1. Bifilar gewickelte (also z. B. Siemens'sche Widerstandsrollen mit entgegengesetzter Schaltung der Drähte) besitzen eine nur geringe Capacität, so lange ihr Widerstand die 1000 nicht erreicht. Bei 2000 ist die Capacität schon sehr erheblich.

2. Chaperon'sche Drahtrollen sind, soweit sie geprüft wurden, d. h. bis $W = 3000$ vollkommen capacitätsfrei gefunden. Dass auch der Coëfficient der Selbstinduction bei ihnen verschwindet, geht aus ihrer Vergleichung mit einer Summe kleinerer Siemens'scher, also selbstinductions- und capacitätsfreier Widerstände hervor.

Die Anwesenheit von Spuren von Selbstinduction und electrostatischer Capacität bei einer Drahtrolle liess sich also durch das beschriebene empfindliche magnetische Verfahren zwar constatiren, es war aber nicht möglich, die beiden Eigenschaften zu trennen; denn beide beeinflussten das magnetische Moment in der gleichen Richtung. Dies wird aber möglich, wenn man die Methode etwas abändert.

Giessen, math.-phys. Cab., Mai 1894.

3.
D

darau
geleit

welch
Well
Unte
und
den
halb
ausr

zu l
in d
grö
ges
der
viol

(2)

kar

(3)

un

p.

3. Prüfung der Ketteler-Helmholtz'schen Dispersionsformel; von Heinrich Rubens.

(Hierzu Taf. II Fig. 1-2.)

Hr. Ketteler¹⁾ hat in einer Reihe von Abhandlungen darauf hingewiesen, dass die aus seiner Dispersionstheorie abgeleitete Formel

$$n^2 = n_\infty^2 + \sum_m \frac{M_m}{\lambda^2 - \lambda_m^2},$$

welche den Verlauf des Brechungsindex n als Function der Wellenlänge λ für den Fall wiedergibt, dass auf dem der Untersuchung zugänglichen Spectralgebiet die Reibungsconstante und der Extinctionscoefficient vernachlässigt werden können, den damals bekannten Beobachtungen vollkommen, d. h. innerhalb ihrer Fehlergrenzen genügt. Es war in allen Fällen ausreichend, zwei Glieder der Summe

$$\sum_m \frac{M_m}{\lambda^2 - \lambda_m^2}$$

zu berücksichtigen, welche dadurch charakterisirt waren, dass in dem einem λ_m^2 beträchtlich kleiner, in dem andern erheblich grösser war, als alle in Betracht kommenden λ^2 . Physikalisch gesprochen bedeutet dies den Fall zweier Absorptionsstreifen, deren ungefähre Mitte im Ultrarothem bei λ_2 resp. im Ultravioletten bei λ_1 liegen. Der Ausdruck für

$$(2) \quad n^2 = n_\infty^2 + \frac{M_1}{\lambda^2 - \lambda_1^2} + \frac{M_2}{\lambda^2 - \lambda_2^2}$$

kann alsdann auf die Form gebracht werden:

$$(3) \quad n^2 = n_\infty^2 + \frac{M_1}{\lambda^2 - \lambda_1^2} - \left(\frac{M_2}{\lambda_2^3} + \frac{M_2 \lambda^2}{\lambda_2^4} + \frac{M_2 \lambda^4}{\lambda_2^5} + \dots \right).$$

Die Glieder in der Klammer nehmen rasch an Grösse ab und man wird für sehr diathermane Substanzen, bei welchen

1) E. Kettler, Wied. Ann. 30. p. 299. 1887 und Wied. Ann. 31. p. 322. 1887.

der Absorptionsstreifen weit im Ultrarothem liegt, eine genügende Annäherung erhalten, wenn man setzt:

$$(4) \quad n^2 = a^2 + \frac{M_1}{\lambda^2 - \lambda_1^2} k \lambda^2$$

worin

$$a^2 = n_\infty^2 + \frac{M_2}{\lambda_2^2}; \quad k = \frac{M_3}{\lambda_2^4}.$$

Ist die Diathermansie des untersuchten Stoffes eine geringere, so wird λ_m kleiner und man wird ein weiteres Glied der Reihe hinzufügen müssen. Man erhält alsdann

$$n^2 = a^2 + \frac{M_1}{\lambda^2 - \lambda_1^2} - k \lambda^2 - k_1 \lambda^4$$

und

$$\frac{k}{k_1} = \lambda_2^2.$$

Diese Gleichung gestattet also eine angenäherte Bestimmung der Lage für beide Absorptionscentren, während Formel (4) nur die Wellenlänge des ultravioletten Absorptionsbandes erkennen lässt.

Die überraschende Genauigkeit, mit welcher die sogenannte Briot'sche Dispersionsformel meine früheren Messungen im Wärmespectrum des Fluorit¹⁾ wiedergibt, auf welchem Gebiet sie lediglich als Extrapolationsformel unter Benutzung der von Hrn. Carvallo²⁾ berechneten Constanten gebraucht wurde, hat mich neuerdings dazu veranlasst, das bereits vorhandene, ziemlich umfangreiche Beobachtungsmaterial noch weiter zu vermehren und mit Hülfe desselben die Ketteler'schen Dispersionsgleichungen (4) und (5), von welchen die erstere mit der Briot'schen Formel nahezu identisch ist, einer eingehenden Prüfung zu unterwerfen.

Da es sich im Wesentlichen darum handelte, über ein möglichst grosses Gebiet von Wellenlängen und Brechungsexponenten zu verfügen, war bei der Auswahl der in Betracht kommenden Stoffe neben starker Dispersion eine möglichst weitgehende Durchlässigkeit im ultrarothem und ultravioletten Spectralgebiet maassgebend. Zum Gegenstand der Untersuchung wurden Fluorit, eines der schweren Jenenser Silicat-

1) H. Rubens, Wied. Ann. 51. p. 381. 1894.

2) Carvallo, Comp. rend. 116. p. 1189. 1893.

Flintgläser, Quarz, Steinsalz und Sylvin gewählt, während von der Beobachtung der Dispersion in Flüssigkeiten wegen des starken Einflusses, welchen die Temperatur auf die Brechungsindices derselben ausübt, Abstand genommen wurde.

Von den genannten 5 Stoffen ist die Dispersion im Ultraviolett bei zweien bekannt. Für Fluorit und Quarz existiren die Beobachtungen Hrn. Sarasin's¹⁾ unter Benutzung der Wellenlängenmessungen des Hrn. Cornu²⁾, welche neuerdings durch die Arbeit des Hrn. Simon³⁾ im hiesigen physikalischen Institut eine gute Bestätigung erfahren haben. Die Brechungsindices im sichtbaren Spectralgebiet sind theils meinen älteren Arbeiten⁴⁾ entnommen, theils mit grosser Sorgfalt neu bestimmt worden. Im Wärmespectrum endlich habe ich meine früheren Messungen unter Anwendung der seither gemachten Erfahrungen mit besseren Mitteln wiederholt und weiter nach Seite der langen Wellen hin ausgedehnt.

Um die durch die Absorptionsbanden des Wasserdampfes und der Kohlensäure⁵⁾ verursachte Fehlerquelle möglichst unwirksam zu machen, bediente ich mich wiederum der Langley'schen Methode und begann mit der Wiederholung der zuletzt ausgeführten Messungsreihe im ultrarothem Dispersionsspectrum des Flusspaths, welche in der p. 268 sub 1) citirten Abhandlung enthalten ist. Es war damals darauf hingewiesen worden, dass die Messungen durch das Zusammenwirken dreier Ursachen nicht über eine Wellenlänge von $6,48 \mu$ hinaus fortgesetzt werden konnten, und zwar einmal wegen der geringen in diesem Spectralgebiet noch vorhandenen Energie, andererseits wegen der zunehmenden Schwierigkeit der auf optischem Wege vorgenommenen Wellenlängenmessung und drittens infolge der mangelnden Achromasie der benutzten Fluoritlinsen. Neuere Versuche haben nun gezeigt, dass sich die drei genannten Hindernisse durch Anwendung vollkommenerer Apparate theils beseitigen, theils beträchtlich vermindern lassen, sodass nun-

1) Sarasin, Archiv des sc. phys. (3) 10. p. 303. 1883.

2) Cornu, Ann. de l'Ecole Norm (2) 3 u. 4; Archiv des sc. phys. 2. p. 119. 1879.

3) Simon, Inauguraldissertation. Berlin 1894.

4) H. Rubens, Wied. Ann. 45. p. 238. 1892 und H. Rubens und B. W. Snow, Wied. Ann. 46. p. 529. 1892.

5) Vgl. F. Paschen, Wied. Ann. 51. p. 1. 1894.

mehr die Messungen bis zu einer Wellenlänge von ca. 9μ ausgedehnt werden konnten.

Die Versuchsanordnung ist der früher benutzten vollkommen analog und aus dem Schema der Fig. 1 leicht zu ersehen. L bedeutet das Zirkonsalzplättchen des Linnemann'schen Brenners, I eine Steinsalzlinsen, welche ein Bild desselben auf den Spalt s_1 eines Spectrometers A wirft. Das Instrument A ist mit Hohlspiegeln aus Glas ausgestattet, die durch Kathodenzerstäubung an ihrer Oberfläche mit einem vollkommen homogenen Ueberzug von metallischen Silber versehen sind. Hinter dem Spectrometer A , dessen Tischchen das Beugungsgitter trägt ist ein zweites Instrument B ähnlicher Construction aber von beträchtlich grösseren Dimensionen derart aufgestellt, dass sich sein Spalt s_2 genau in der Fokalebene des ersteren (A) befindet. B enthält das Prisma aus der zu untersuchenden Substanz, deren Dispersion mit der des Gitters verglichen werden soll und trägt am freien Ende des drehbaren Arms das Bolometer b^1). Die Hohlspiegel des Spectrometers A hatten einen Durchmesser von 32 mm und eine Brennweite von ca. 32 cm; die entsprechenden Dimensionen im Apparat B betrugen 55 mm resp. 57 cm. Beide Instrumente gaben Bilder von tadelloser Schärfe und Klarheit.

Es wurden zwei verschiedene Bolometer in Anwendung gebracht, von denen sich das eine (I) durch geringe Breite, das andere (II) durch grosse Empfindlichkeit auszeichnete. Die meisten Beobachtungen wurden mit dem Bolometer Nr. I ausgeführt, welches aus drei 0,07 mm breiten Streifen eines 0,003 mm dicken Eisenblechs bestand und eine Gesamtbreite von ca. 0,25 mm besass. Sein Widerstand betrug 15 Ohm, die scheinbare Breite im Spectrum 1,5 Minuten. Bei der Herstellung des Belichtungswiderstandes war dafür Sorge getragen, dass die Streifen nicht vollkommen geradlinig, sondern mit einer leichten Krümmung aufgespannt wurden, welche der Krümmung des Spaltbildes im Spectrum sehr nahe gleich kam.

1) In dem Spectrometer B wurde das Prisma durch eine automatisch wirkende Vorrichtung, welche in Fig. 1 nicht gezeichnet ist, stets auf Minimum der Ablenkung gehalten. Auch Spectrometer A war mit einer solchen Einrichtung versehen, doch wurde dieselbe, solange das Gitter benutzt wurde, entfernt.

Das Bolometer Nr. II war aus 13 Streifen eines etwas stärkeren Eisenblechs gefertigt, war 2,4 mm breit und hatte einen Widerstand von 13 Ohm. Es nahm im Spectrum einen Raum von 14 Minuten ein und wurde nur dann zu Messungen benutzt, wenn die Empfindlichkeit des ersten nicht ausreichte. Von einer Kerze in einem Meter Abstand erhielt man mit Hülfe desselben einen Skalenausschlag von 1500 mm, wenn der durch die Bolometerzweige fließende Strom $\frac{1}{40}$ Amp. betrug, wobei die Ruhelage des Galvanometers genügend war, um eine Elongation von 1 mm mit Sicherheit erkennen zu lassen.¹⁾

Zur Erzeugung des Diffractionsspectrums diente das bereits früher benutzte Golddrahtgitter, dessen Constanten mit Hülfe der Theilmachine von Hrn. H. du Bois und mir zu 0,06620 mm bestimmt worden war.²⁾ Auf optischem Wege gemessen ergab sich die Constante gleich 0,06622 unter zu Grunde Legung der bekannten Wellenlänge des Natriumlichts.

Im Gegensatz zu der früheren Untersuchung wurde diesmal die Messung der Wellenlängen nicht durch optische Einstellung des Bolometeroculars b auf die den Spectren höherer Ordnung angehörenden sichtbaren Farbstreifen, sondern durch Beobachtungen am Theilkreis des Spectrometers A unter Voraussetzung der Gitterconstanten $c = 0,06621$ vorgenommen. Ferner wurden zu diesem Zweck stets zwei Beobachtungsreihen für dieselbe Wellenlänge angestellt und zwar derart, dass einmal das rechte, das andere mal das linke Beugungsspectrum benutzt wurde. Als die zu der berechneten Wellenlänge zugehörige Ablenkung wurde alsdann das Mittel der mit Hülfe des Bolometers b in beiden Fällen erhaltenen Lage des Energiestreifens betrachtet. Da dieses Verfahren innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler die gleichen Resultate ergab, wie das früher angewendete, wie aus der Uebereinstimmung der neuen Versuchsergebnisse mit den älteren, sowie aus einigen Controlmessungen hervorging, wurden beide Methoden auf dem neu bestimmten Stück der Dispersionscurve gleichzeitig in Anwendung gebracht.

1) Das benutzte Galvanometer war ein Instrument von der in Gemeinschaft mit Hrn. H. du Bois beschriebenen Form. Vgl. H. du Bois und H. Rubens, Wied. Ann. 48. p. 236. 1893.

2) H. du Bois und H. Rubens, Wied. Ann. 49. p. 594. 1893.

Mit Ausnahme der genannten Abänderungen wurden die Beobachtungen in genau der nämlichen Weise vorgenommen wie früher und es genügt in dieser Beziehung auf die in der citirten Abhandlung p. 268 enthaltene Beschreibung zu verweisen.

Infolge der vollkommeneren Einrichtung der Apparate, insbesondere der natürlichen Achromasie der Spiegel, waren die mit dem Bolometer aufgenommenen Energiecurven bedeutend spitzer als früher und die Lage des Maximums resp. der Schwerlinie leichter zu beobachten. Aus dem gleichen Grunde war der Galvanometerausschlag im Maximum erheblich grösser als bei der früheren Untersuchung und es wurde dadurch möglich, sogar mit dem Bolometer Nr. I die bisher erreichte Grenze von $6,48\mu$ zu überschreiten und bis zu einer Wellenlänge von $8,34\mu$ vorzudringen. Um noch weiter zu gelangen, war es erforderlich, das empfindliche Bolometer Nr. II anzuwenden und gleichzeitig durch Verbreiterung der Spalte s_1 und s_2 von 1 auf $2,4\text{ mm}$ die im Spectrum vorhandene Energie zu vermehren. Es wurden zunächst einige der bereits ausgeführten Bestimmungen mit dieser Abänderung wiederholt und festgestellt, dass die mit Bolometer Nr. II und den weiten Spalten erhaltenen Zahlenwerthe mit den zuvor ermittelten gut übereinstimmten; dann wurden die Versuche nach Seite der langen Wellen hin fortgesetzt, bis abermals die Energie nahezu unter das beobachtbare Maass herabgesunken war. Das letzte Energiemaximum, dessen Lage noch bestimmt werden konnte, entsprach einer Wellenlänge von $8,95\mu$. Die maximale Erwärmung des belichteten Bolometerzweigs betrug in diesem Falle kaum mehr als $\frac{1}{60000}$ Celsiusgrad.¹⁾

Die Ergebnisse dieser sämtlichen Beobachtungen sind in der folgenden Tabelle Nr. I aufgeführt. Ferner umfasst dieselbe einige von Hrn. Sarasin's Messungen im ultravioletten Spectrum des Fluorits und für das Spectralgebiet von 1μ bis $6,5\mu$, die aus meiner früheren Dispersionscurve interpolirten

1) Die mit Hülfe des Bolometers Nr. II ausgeführten Messungen sind in Tab. I durch ein Sternchen * charakterisirt. — Der Abfall der Energie in diesem Spectralgebiete wird durch die bei ca. $8,5\mu$ beginnende Absorption des Fluorits noch vermehrt; bei 9μ absorbirt eine $0,5\text{ cm}$ dicke Fluoritplatte bereits nahezu 20 Proc. der auffallenden Strahlung.

Zahlen für die Brechungsexponenten, welche den neuen, stets um $0,5\mu$ fortschreitenden Wellenlängen entsprachen. Die beiden letzten Spalten enthalten die sich aus der Ketteler'schen Dispersionsformel (4) ergebenden Werthe der Brechungsindices und deren Differenzen δ gegenüber den neu beobachteten sowie den von Hrn. Sarasin im Ultravioletten erhaltenen Zahlen.

Tabelle I.

Fluorit $\varphi = 60^{\circ} 0'$.

Wellenlänge λ	Ablenkung α	n beobachtet neu	n beobachtet früher	n berechnet	$\delta \cdot 10^4$
0,19881	36° 52'	1,4963	—	1,4963	0
0,23125	35 3	1,4752	—	1,4750	- 2
0,27467	33 44	1,4596	—	1,4595	- 1
0,32525	32 56	1,4499	—	1,4496	- 3
0,3609	32 34	1,4454	—	1,4453	- 1
0,434	32 5	1,4398	—	1,4397	- 1
0,486	31 52	1,4372	—	1,4371	- 1
0,589	31 36	1,4340	—	1,4339	- 1
0,656	31 29	1,4325	—	1,4326	+ 1
1,000	31 12½	1,4291	1,4290	1,4291	0
1,500	31 0	1,4266	1,4265	1,4266	0
2,000	30 40	1,4240	1,4241	1,4241	+ 1
2,500	30 33½	1,4212	1,4211	1,4213	+ 1
3,000	30 18½	1,4181	1,4180	1,4181	0
3,500	30 1	1,4142	1,4139	1,4141	- 1
4,000	29 41	1,4103	1,4101	1,4101	- 2
4,500	29 15½	1,4050	1,4047	1,4052	+ 2
5,000	28 51	1,4000	1,3995	1,3997	- 8
5,50	28 20½	1,3936	1,3933	1,3937	+ 1
6,00	27 46	1,3864	1,3862	1,3870	+ 6
6,50	27 14	1,3796	1,3796	1,3797	+ 1
6,90	26 45	1,3734	—	1,3738	- 1
7,14	26 25	1,3693	—	1,3694	+ 1
7,36*	26 7	1,3654	—	1,3656	+ 2
7,64	25 45	1,3608	—	1,3608	0
7,86	25 27	1,3570	—	1,3568	- 2
8,13*	25 0	1,3510	—	1,3515	+ 5
8,34	24 42	1,3472	—	1,3473	+ 1
8,56*	24° 23'	1,3432	—	1,3430	- 2
8,73*	24 4	1,3391	—	1,3393	+ 2
8,95*	23 44	1,3348	—	1,3349	+ 1

Von den benutzten Constanten sind M_1 und λ_1^2 ohne Weiteres von Hrn. Ketteler, welchem die Dispersion im sichtbaren und ultravioletten Spectralgebiet bekannt war, über-

nommen; a^2 und k sind mit Benutzung der Werthepaare für 1μ und 3μ neu bestimmt. Die Ketteler'sche Gleichung stimmt, wie man erkennt, mit den Beobachtungen nicht schlechter überein, als die Briot'sche Formel, eine Thatsache, die man aus dem Bau der entsprechenden Ausdrücke für n^2 erwarten durfte.

Die grösste Abweichung findet sich bei $\lambda = 6\mu$; doch haben wir es hier zweifellos mit einem Beobachtungsfehler zu thun, welcher durch die in der unmittelbaren Nähe gelegene Absorptionsbande des Wasserdampfs (bei ca. $6,1\mu$) hervorgerufen ist. Ueberhaupt sind die in der unmittelbaren Umgebung von Absorptionsstreifen gemachten Beobachtungen weniger zuverlässig als die, welche an anderen Stellen der Energiecurve aufgenommen sind, da sich das Vorhandensein eines Absorptionsbandes bei der Aufnahme des Energiestreifens dadurch documentirt, dass man eine unsymmetrische Curve erhält, deren Maximum nach der entgegengesetzten Seite verschoben ist, in welcher sich das Absorptionsgebiet befindet. Doch lassen sich diese Fehler, welche an und für sich nur wenige Minuten betragen, durch Kenntniss der Energievertheilung im Spectrum der Zirkonlampe mit Einschluss der Gasabsorption von L bis b (Fig. 1) nahezu vollkommen corrigiren.¹⁾ Auch bilden die umliegenden Punkte stets eine gute Controlle.

Nachdem so der Gang der Dispersion im Fluorit bis zu einer Wellenlänge von ca. 9μ festgestellt und mit den älteren Beobachtungen sowie mit den aus der Formel berechneten Werthen verglichen war, wurde zu der Untersuchung der andern Stoffe geschritten. Zu diesem Zwecke entfernte man das Gitter von dem Tischchen des Spectrometers A und ersetzte dasselbe durch ein Prisma aus der zu untersuchenden Substanz, während das Fluoritprisma auf dem Spectrometer B belassen wurde. Fiel dann ein Streifen von der Wellenlänge λ und der Ab-

1) Zu diesem Zweck wurden von Zeit zu Zeit Aufnahmen des genannten Energiespectrums in der Weise vorgenommen, dass die von der Zirkonlampe ausgehenden Strahlen den vollen ca. $2,2\text{ m}$ betragenden Weg von L bis b zurückzulegen hatten. Mit Hülfe dieser Curven wurden an den beobachteten Lagen der Maxima kleine Correctionen angebracht, welche durch die rasche Abnahme oder Zunahme der Energie mit der Wellenlänge nothwendig wurden.

lenkung α auf den Spalt s_2 des Spectrometers B , so konnte α durch Ablesung am Theilkreis von A , λ mit Hülfe des auf Wellenlängen geeichten Spectrobolometers B ermittelt werden. Bei diesen Versuchen vertrat also das Fluoritprisma die Stelle des Gitters, mit welchem die zu untersuchenden Substanzen nicht direct, sondern mittelbar verglichen wurden, etwa wie das Gewicht des zu wägenden Körpers mit demjenigen der Normalgewichte bei Anwendung der Tarirmethode. Der Hauptvorteil dieser Anordnung gegenüber der directen Benutzung des Gitters beruht auf der bedeutend grösseren Energie des prismatischen Spectrums verglichen mit dem Diffractions-spectrum, welche in allen Fällen die Anwendung des schmalen Bolometers Nr. I ermöglichte und es zuliess, die Beobachtungen noch weit in das Absorptionsgebiet einiger der untersuchten Stoffe fortzusetzen.

Bei der Beobachtung der Grösse α diente die Ablenkung für die D -Linie als Ausgangspunkt, welche aus optischen Versuchen genau bekannt war. Es wurde das Spectrometer A so eingestellt, dass das zu untersuchende Prisma auf Minimum der Ablenkung stand und das Bild des mittelst Natriumlichts beleuchteten Spalts s_1 genau auf s_2 fiel, was mit Hülfe des Bolometeroculars b mit grosser Schärfe zu erkennen war. Wurde nun der bewegliche Arm des Spectrometers A , welcher den Spalt s_1 und den Spiegel M_1 trug, um einen Winkel α_1 nach Seite der kleineren Ablenkungen gedreht, so war die totale Ablenkung des auf s_2 fallenden Strahls gleich $\alpha_D - \alpha_1$. Die zugehörige Wellenlänge ergab sich, wie bereits oben bemerkt, aus der mit Hülfe des Bolometers b ermittelbaren Lage des Energiestreifens unter Benutzung der durch die vorausgehenden Versuche festgestellten Dispersionscurve des Fluss-spaths. Der geringen Breite des Bolometers sowie der Spalte s_1 und s_2 entsprechend erhielt man bei diesen Versuchen ungemein scharfe Energiemaxima. Besonders bei den Körpern mit starker Dispersion nahm das Spectralgebiet, innerhalb dessen messbare Ausschläge erhalten wurden, nur einen Raum von 5 bis 10 Minuten ein.

Auf die genaue Bestimmung der Dispersion im sichtbaren Spectrum ist in der vorliegenden Untersuchung gleichfalls grosser Werth gelegt worden. Freilich gestattete die unvoll-

kommene Beschaffenheit der Oberfläche des Sylvin- und Steinsalzprismas keine Messung der Brechungsindices mit grösserer Genauigkeit als die bisher erreichte; auch habe ich mich, der Kleinheit des sichtbaren Spectrums wegen, bei den Beobachtungen im Fluorit darauf beschränkt, die früheren Messungen zu wiederholen. Hingegen sind für Quarz und das untersuchte Flintglas die Messungen mit den besten zu Gebot stehenden Mitteln und mit aller Sorgfalt für 7 Linien des sichtbaren Gebiets durchgeführt worden. Es wurden zu diesem Zweck in dem Spectrometer *B* die Spiegelteleskope entfernt und statt deren zwei mit Steinheil'schen Achromaten versehene, zu dem Instrument passende Fernröhren eingesetzt. Die Messung der brechenden Winkel der Prismen erfolgte mittels Gauss'schen Oculars und wurde, ebenso wie die Minimalablenkung für die *D*-Linie in allen Sextanten des Theilkreises ausgeführt. Zur Bestimmung der Dispersion wurde stets nur die Entfernung der beobachteten Spectrallinie von der Natriumlinie¹⁾ am Theilkreise abgelesen und zwar mit Hilfe der Ocularmikrometer der Ablesemikroskope, bei welchen ein Trommelantheil einem Winkel von 2 Secunden entsprach. Auch hierbei sind andere Stellen des Theilkreises zur Controlle benutzt worden. Zur Erzeugung der Spectrallinien diente der electriche Flammenbogen und eine Wasserstoffröhre in Verbindung mit einem kräftigen Inductorium. Die Resultate der Messungen, welche bei ca. 19° C. ausgeführt wurden, werden hinsichtlich ihres Absolutbetrags auf ungefähr 5 Einheiten der 6. Decimalstelle richtig sein; die Dispersion hingegen, d. h. die Differenz der Brechungsexponenten für die einzelnen Spectrallinien ist zweifellos genauer.

In den folgenden vier Tabellen ist nun das sämmtliche in der oben beschriebenen Weise gewonnenen Beobachtungsmaterial enthalten. Die Anordnung derselben ist eine ähnliche, wie die der Tabelle I. Die erste Spalte enthält regelmässig die Wellenlängen, die zweite die beobachteten Minimalablenkungen, die dritte die sich daraus ergebenden Brechungsindices. Daran schiessen sich noch ein oder mehrere Doppel-

1) Es wurde stets auf die Mitte zwischen den beiden Natriumlinien eingestellt.

spalten, welche die mit Hülfe der Ketteler'schen Formeln (4) oder (5) für die entsprechenden Wellenlängen berechneten Brechungsindices und deren Differenzen gegen die beobachteten Werthe enthalten. Die Constanten der Gleichung finden sich am Fuss einer jeden Tabelle und zwar sind dieselben mit den gleichen Nummern versehen, wie die entsprechenden Spalten der Tabelle

Tabelle II.

Schweres Silicat-Flint 0,500; $\varphi = 60^\circ 0' 14''$.

Wellenlänge λ	Ablenkung α	n beob.	n ber. I	$\delta I \cdot 10^4$	n ber. II	$\delta II \cdot 10^4$
0,40444 ¹⁸	68° 33' 28''	1,801758	1,801758	0,00	1,8018	0
0,43409	66 44 32	1,787782	1,787796	+ 0,14	1,7878	+ 1
0,48616	65 35 35	1,770658	1,770658	0,00	1,7707	0
0,53496	63 15 48	1,759751	1,759760	+ 0,09	1,7597	- 1
0,58932	62 13 40	1,751094	1,751094	0,00	1,7511	0
0,65633	61 19 55	1,743488	1,743493	+ 0,05	1,7435	0
0,76993	60 20 48	1,735000	1,735000	0,00	1,7351	+ 1
0,936	59 30	1,7276	1,7275	- 1	1,7278	+ 2
1,216	58 44	1,7208	1,7200	- 8	1,7208	0
1,625	58 0	1,7144	1,7125	- 19	1,7142	- 2
2,02	57 22	1,7086	1,7061	- 25	1,7086	0
2,40	56 44	1,7029	1,6989	- 60	1,7028	- 1
2,71	56 13	1,6980	1,6927	- 63	1,6978	- 2
2,98	55 43	1,6934	1,6869	- 65	1,6931	- 3
3,24	55 11	1,6885	1,6808	- 77	1,6884	- 1
3,56	54 30	1,6821	1,6725	- 96	1,6817	- 4
3,83	53 50	1,6758	1,6651	-107	1,6759	+ 1
4,12	53 6	1,6688	1,6565	-123	1,6690	+ 2

I

$$a^2 = 2,951102$$

$$\lambda^2 = 0,040024$$

$$k = 0,0123325$$

$$m_1 = 0,0367219$$

II

$$a^2 = 2,9501$$

$$\lambda^2 = 0,0404$$

$$k = 0,00982$$

$$m_1 = 0,0367$$

Tabelle III.

Quarz $\varphi = 60^\circ 0' 18''$.

Wellenlänge λ	Ablenkung α	n beob.	n ber. I	$\delta I \cdot 10^4$	n ber. II	$\delta II \cdot 10^4$
0,19881	51° 15'	1,65070	1,65077	+ 0,7	1,65077	+ 0,7
0,23125	47 36	1,61402	1,61396	- 0,6	1,61396	- 0,6
0,27467	45 4	1,58750	1,58757	+ 0,7	1,58757	+ 0,7
0,31778	43 43	1,57290	1,57273	- 1,7	1,57273	- 1,7
0,35818	42 53	1,56400	1,56395	- 0,5	1,56395	- 0,5
0,40458	42 15 26''	1,557050	1,5571	+ 0,5	1,5571	+ 0,5

Wellenlänge λ	Ablenkung α	n beob.	n ber. I	$\delta I \cdot 10^4$	n ber. II	$\delta II \cdot 10^4$
0,43409	41° 58' 2"	1,553869	1,5539	+ 0,3	1,5539	+ 0,3
0,48616	41 34 48	1,549606	1,5496	- 0,1	1,5496	- 0,1
0,58496	41 18 39	1,546633	1,5466	- 0,3	1,5466	- 0,3
0,58982	41 5 11	1,544147	1,5442	+ 0,5	1,5442	+ 0,5
0,65693	40 52 32	1,541807	1,5419	+ 0,9	1,5419	+ 0,9
0,76824	40 37 2	1,538930	1,5390	+ 0,7	1,5390	+ 0,7
1,160	40 5	1,5329	1,5330	+ 1	1,5329	0
1,617	39 35	1,5271	1,5271	0	1,5269	- 2
1,969	39 6	1,5216	1,5221	+ 5	1,5216	0
2,32	38 33	1,5156	1,5162	+ 6	1,5152	- 4
2,60	38 4	1,5099	1,5111	+ 12	1,5096	- 3
2,86	37 33	1,5039	1,5057	+ 18	1,5034	- 5
3,06	37 5	1,4985	1,5013	+ 28	1,4983	- 2
3,21	36 42	1,4942	1,4980	+ 38	1,4944	+ 2
3,42	36 8	1,4877	1,4926	+ 49	1,4879	+ 2
3,67	35 28	1,4790	1,4861	+ 63	1,4799	+ 1
3,84	34 58	1,4739	1,4812	+ 73	1,4738	- 1
4,01	34 27	1,4678	1,4761	+ 83	1,4683	+ 5
4,15	33 57	1,4619	1,4717	+ 98	1,4616	- 3
4,26	33 31	1,4567	1,4682	+ 115	1,4570	+ 3

I

$a^2 = 2,35681$

$k = 0,01113$

$\lambda^4 = 0,010627$

$m_1 = 0,010654$

II

$a^2 = 2,35681$

$k = 0,01113$

$\lambda^4 = 0,010627$

$m_1 = 0,010654$

$k_1 = 0,0001023$

Tabelle IV.

Steinsalz $\varphi = 60^\circ 2'$.

Wellenlänge λ	Ablenkung α	n beob.	n ber. I	$\delta I \cdot 10^4$	n ber. II	$\delta II \cdot 10^4$
0,434	42° 37'	1,5607	1,5607	0	1,5606	- 1
0,485	41 56	1,5531	1,5532	+ 1	1,5531	0
0,589	7	1,5441	1,5442	+ 1	1,5441	0
0,656	40 47	1,5404	1,5405	+ 1	1,5404	0
0,840	15	1,5345	1,5346	+ 1	1,5345	0
1,281	39 47	1,5291	1,5292	+ 1	1,5291	0
1,761	36	1,5271	1,5271	0	1,5270	- 1
2,36	27	1,5255	1,5255	0	1,5254	- 1
3,37	15	1,5233	1,5234	+ 1	1,5232	- 1
4,05	6	1,5216	1,5218	+ 2	1,5216	0
4,70	38 56	1,5197	1,5201	+ 3	1,5198	+ 1
5,27	47	1,5180	1,5184	+ 4	1,5181	+ 1
5,85	36	1,5159	1,5163	+ 6	1,5161	+ 2
6,90	16	1,5121	1,5127	+ 6	1,5122	+ 1
7,37	6	1,5102	1,5108	+ 6	1,5102	0
7,77	37 57	1,5085	1,5090	+ 5	1,5084	- 1

Wellenlänge λ	Ablenkung α	n beob.	n ber. I	δ I. 10^4	n ber. II	δ II. 10^4
8,26 ^u	46	1,5064	1,5068	+ 4	1,5061	- 3
8,95	37 23	1,5030	1,5034	+ 4	1,5026	- 4
9,00	—	—	1,5031	—	1,5023	—
10,00	—	—	1,4977	—	1,4968	—
11,00	—	—	1,4920	—	1,4909	—
12,00	—	—	1,4850	—	1,4837	—

I

$$k = 0,000858$$

$$\alpha^2 = 2,3288$$

$$m_1 = 0,018496$$

$$\lambda^1 = 0,01621$$

II

$$k = 0,000884$$

$$\alpha^2 = 2,3285$$

$$m_1 = 0,018496$$

$$\lambda^1 = 0,01621$$

Tabelle V.
Sylvin $\varphi = 59^\circ 54'$.

Wellenlänge λ	Ablenkung α	n beobachtet	n berechnet	$\delta \cdot 10^4$
0,484 ^u	37° 30'	1,5048	1,5048	0
0,486	36 55	1,4981	1,4981	0
0,589	13 ¹ / ₂	1,4900	1,4899	- 1
0,656	35 57	1,4868	1,4867	- 1
0,940	25	1,4805	1,4806	+ 1
1,584	2 ¹ / ₂	1,4761	1,4760	- 1
2,23	34 54 ¹ / ₂	1,4745	1,4745	0
3,23 *	45	1,4727	1,4729	+ 2
4,10	39 ¹ / ₂	1,4716	1,4717	+ 1
4,86	34	1,4705	1,4707	+ 2
5,36	29	1,4695	1,4694	- 1
6,01	23	1,4682	1,4681	- 1
7,23 *	8	1,4653	1,4653	0
8,00	—	—	1,4630	—
9,00	—	—	1,4599	—
10,00	—	—	1,4565	—
11,00	—	—	1,4527	—
12,00	—	—	1,4485	—

$$\alpha_2 = 2,1736$$

$$m_1 = 0,0150$$

$$\lambda^2 = 0,0234$$

$$k = 0,000525$$

Die Curven der Fig. II geben eine Darstellung des Verlaufs der Dispersion in den untersuchten fünf Stoffen. Im Einzelnen ist dazu Folgendes zu bemerken

Schweres Silicat Flint.

Die Dispersionscurve zeigt einen stark ausgeprägten Inflexionspunkt im Ultraroth bei $1,5 \mu$. Berechnet man die Coefficienten der Gleichung (4) lediglich mit Benutzung der vier sichtbaren Spectrallinien K_β , F , D , K_α , so erhält man die

unter I aufgeführten Zahlen. Die Formel gibt alsdann den Verlauf der Dispersion im sichtbaren Gebiet mit sehr guter Annäherung (grösste Abweichung 1,4 Einheiten der 5. Decimalstelle), erweist sich aber als Extrapolationsformel im Ultrarothem durchaus unbrauchbar, da die mit Hülfe derselben berechneten Brechungsindices von ca. $1\ \mu$ ab beträchtlich zu klein ausfallen. Wählt man dagegen zur Constantenberechnung die Wellenlängen und Brechungsindices der drei sichtbaren Linien K_β , F und C , sowie das Werthepaar $= 2,02\ \mu$, $n = 1,7086$ so erhält man die unter II angegebenen Coefficienten, bei deren Einsetzung in die Formel (4) sich die Dispersion auf dem ganzen der Untersuchung zugänglichen Gebiet mit befriedigender Annäherung berechnen lässt. Es zeigt sich also, dass trotz der genauen Dispensionsmessungen im sichtbaren Gebiet und ungeachtet der ausserordentlich starken Dispersion — es entfallen auf das sichtbare Spectrum mehr als 8° — eine genügend exacte Bestimmung der Constanten nicht ohne Benutzung eines dem ultrarothem Zweige der Dispersionscurve angehörigen Punktes möglich ist, eine Thatsache, auf die bereits Hr. Ketteler hingewiesen hat, freilich ohne über ein für diesen Fall so geeignetes Beobachtungsmaterial zu verfügen.

Quarz (ordinärer Stahl).

Noch stärker, wie in der Dispersionscurve des untersuchten Flintglases tritt der Inflexionspunkt in derjenigen des Bergkrystalls hervor. Das gesammte verfügbare Spectrum umfasst — Hrn. Sarasin's Beobachtungen im Ultraviolett, welche am Kopf der Tabelle III angegeben sind, mitgerechnet, über $17\frac{1}{2}^\circ$ wovon etwa 9° auf das ultraviolette, $1\frac{1}{2}^\circ$ auf das sichtbare und 7° auf das ultraroth Spectrum entfallen. Hr. Ketteler hat mit Hülfe von Hrn. Sarasin's Beobachtungen im sichtbaren und ultravioletten Spectralgebiet die Constanten der Gleichung (4) berechnet. Dieselben würden in die Formel (4) eingesetzt, für die von mir benutzten Wellenlängen die unter I gegebenen Brechungsindices liefern. Man erkennt, dass von $2,82\ \mu$ ab starke Abweichungen vorhanden sind, welche weit ausserhalb der Fehlergrenze liegen. Da Hr. Ketteler zur Berechnung der Constanten I von der Heranziehung eines ultrarothem Punktes Abstand genommen hatte, lag die Vermuthung nahe, es würden sich durch Benutzung

eines Werthepaares im Ultrarothem vier andere Constanten auffinden lassen, mit Hülfe deren eine bessere Uebereinstimmung zwischen den berechneten und beobachteten Werthen der Brechungsexponenten zu erzielen wäre. Doch haben zahlreiche diesbezügliche Bemühungen zu dem negativen Ergebniss geführt, dass sich der Verlauf der Dispersionscurve im Quarz überhaupt nicht durch die Gleichung (4) mit hinreichender Annäherung darstellen lässt. Wie man die Constanten auch wählt, stets erhält man für einzelne Spectralgebiete Differenzen zwischen den beobachteten und berechneten Brechungsexponenten, welche 20 und mehr Einheiten der 4. Decimale betragen. Anders dagegen verhält es sich bei Anwendung der strengeren Gleichung (5). Man braucht zu den vier von Hrn. Ketteler berechneten Constanten nur den Coefficienten $k_1 = 0,000\ 1023$ hinzu zufügen, um mit Hülfe der Formel (5) auf dem gesammten der Untersuchung zugänglichen Gebiet befriedigende Uebereinstimmung zu erhalten, wie man aus den beiden letzten Spalten der Tabelle III ersehen kann. Hieraus geht hervor, dass der ultrarothte Absorptionsstreifen, welcher seinen Einfluss auf die Dispersion im Quarz geltend macht, dem untersuchten Spectralgebiet verhältnismässig nahe liegt und zwar ungefähr bei der Wellenlänge.

$$\lambda_2 = \sqrt{\frac{k}{k_1}} = 10,4\ \mu.$$

Die angenäherte Lage für die Mitte des entsprechenden ultravioletten Steifens ist $\lambda_1 = 0,103\ \mu$, sodass zwischen beiden Absorptionscentren ein Gebiet von ungefähr $6\frac{1}{2}$ Octaven liegt, von welchen $4\frac{1}{2}$ der Messung zugänglich gemacht werden konnten, innerhalb dieses Gebiets erweist sich die Ketteler'sche Formel (51) zur Darstellung der Dispersion als vollkommen geeignet.

Steinsalz.

Die Dispersion im Steinsalz wurde bis zur Wellenlänge $\lambda = 8,95\ \mu$, der Grenze der exacten Messungen mit derjenigen im Fluorit verglichen. Ein Blick auf die entsprechende Curve der Fig. 2 zeigt, dass auch für diesen Stoff ein deutlich erkennbarer Inflexionspunkt vorhanden ist; freilich ist derselbe weniger stark ausgeprägt, als bei den bisher betrachteten Sub-

stanzen. Die Resultate stimmen mit meinen früher in Gemeinschaft mit Hrn. Snow ausgeführten Beobachtungen bis etwa 5μ gut überein, zeigen aber von da ab mit wachsender Wellenlänge rasch zunehmende Abweichungen, welche, wie sich leicht zeigen lässt, wiederum darin ihren Grund haben, dass ich die damals noch nicht entdeckten bei $6,1\mu$ und $6,6\mu$ gelegenen Absorptionsbanden des Wasserdampfes, welche in einem von Fluoritlinsen mit Hülfe eines Steinsalzprismas entworfenen Spectrum nicht getrennt werden können, für den letzten Interferenzstreifen hielt. Denselben entsprechen bei dem von mir benutzten Steinsalzprisma die Ablenkungen $\alpha_1 = 38^\circ 31'$ und $\alpha_2 = 38^\circ 21'$, während für den vermeintlichen Interferenzstreifen $38^\circ 24'$ erhalten wurde.

Mit Hülfe der Dispersionsmessungen, welche Hr. Langley¹⁾ im Steinsalz ausgeführt hat, und welche das sichtbare Gebiet und ultraroths Spectrum bis $\lambda = 5,3\mu$ umfassen, hat Hr. Ketteler die Constanten der Gleichung (4) berechnet. Dieselben sind unter I. am Fuss der Tabelle IV angegeben, deren vierte und fünfte Spalte die mit Hülfe dieser Zahlen erhaltenen Brechungsindices sowie die Differenzen zwischen diesen und den beobachteten Werthen enthält. Man erkennt, dass nicht nur in dem Gebiet von $\lambda = 0,434\mu$ bis $\lambda = 5,27\mu$, in welchem die Beobachtungen Hrn. Langley's vorlagen, sondern auch für grössere Wellenlängen, so weit meine Messungen reichen, die Gleichung (4) mit diesen Constanten die Dispersion ziemlich genau wiedergiebt, sodass bei einer Extrapolation der Formel bis 9μ die berechneten Wellenlängen noch mit den beobachteten auf ca. $\frac{2}{3}$ Proc. übereinstimmen. Durch geringe Veränderung der Constante a^2 und k lässt sich ein noch besserer Anschluss an die beobachteten Zahlen erreichen, wie dies aus den beiden letzten Spalten der Tabelle (4) hervorgeht.

Die Brechungsindices der Wellenlänge 9μ , 10μ , 11μ und 12μ sind ferner mit Hülfe der Gleichung (4) unter Benutzung der Constantengruppen I und II extrapoliert und den übrigen berechneten Werthen beigelegt worden. Die Zahlen der beiden Reihen zeigen mit wachsender Wellenlänge zu-

1) Langley, Ann. de Chim. et de Phys. (6) 9. p. 433. 1886.

nehmende Differenzen, doch sind dieselben nicht sehr erheblich, sodass die mittelst beider Constantengruppen berechneten Wellenlängen bei 12μ noch auf 1 bis 2 Proc. miteinander übereinstimmen. Die mit Hülfe der Gruppe II erhaltenen Zahlen sind indessen, wegen der besseren Wiedergabe meiner Beobachtungen, als die zuverlässigeren zu bezeichnen.

Bekanntlich hat Hr. Langley die Energievertheilung im Emissionsspectrum eines mittelst Russ geschwärzten heissen Körpers bei verschiedenen Strahlungstemperaturen mit Hülfe eines Steinsalzprismas untersucht. Da seine Wellenlängenmessung nicht über die Grenze von $5,3\mu$ hinausging, so war es ihm nur in wenigen Fällen möglich, und zwar bei den höchsten Temperaturen des strahlenden Körpers, die Wellenlänge der dem Maximum der Energiecurve entsprechenden Strahlen festzustellen. Diese Bestimmung kann nunmehr an der Hand des in Tabelle IV gegebenen Beobachtungsmaterials leicht vorgenommen werden. Die Dispersion ändert sich in den in Betracht kommenden Spectralgebieten nur sehr allmählich so, dass dieselbe auf die Form der Energiecurven sowie auf die Lage der Maxima von geringem Einfluss ist. Die folgende kleine Tabelle VI enthält ausser den von Hrn. Langley beobachteten Temperaturen des strahlenden und bestrahlten Körpers und der zur Maximalordinate gehörigen Minimalablenkung eines Steinsalzprismas von 60° brechendem Winkel auch die entsprechenden Wellenlängen, welche sich aus meinen Beobachtungen hierfür ergeben. Die Zahlen sind, besonders für die tieferen Temperaturen, bei welchen die Bestimmung der Lage des Maximums wegen der Flachheit der Energiecurven sehr schwierig ist, nur angenähert richtig.

Tabelle VI.

Angenäherte Temperatur des strahlenden Körpers in Celsiusgraden	Temperatur des Bolometers	Minimalablenkung der Maximalordinate	Wellen- länge
815°	12°	39° 10'	3,7
525	20	39 5	4,1
300	25	38 44	5,4
179	0	38 34	5,9
100	12	38 24	6,4
40	- 6	38 2	7,5
- 2	- 20	37 36	8,6

Es ist schwierig, aus diesen Zahlen Schlüsse zu ziehen, da eine mit Russ bedeckte Fläche nicht ohne weiteres als „schwarz“ angesehen werden darf. Ferner ist die Deutung der Resultate noch dadurch wesentlich erschwert, dass die beobachteten Energiecurven streng genommen die Differenzen zweier Intensitätsvertheilungen darstellen, von denen die eine dem strahlenden Körper, die andere dem bestrahlten Bolometer entspricht, welches ja auch seinerseits Strahlen ausstrahlt. Allerdings ist die Strahlung der Wärmequelle, die Richtigkeit des Stefan'schen Strahlungssatzes vorausgesetzt, stark überwiegend, so lange es sich um beträchtliche Temperaturdifferenzen handelt; doch ist diese Bedingung bei den Versuchen, deren Resultate in den letzten Zeilen der Tabelle VI enthalten sind, keineswegs erfüllt, sodass die dort angegebene Lage des Energiemaximums von der Temperatur des Bolometers zweifellos stark beeinflusst wird. Dennoch soll nicht unterlassen werden, darauf hinzuweisen, dass sich die Wellenlängen der Energiemaxima nahezu umgekehrt verhalten, wie die Wurzeln aus den absoluten Temperaturen des strahlenden Körpers, wie die nachfolgende Zusammenstellung erkennen lässt.

Tabelle VII.

Absolute Temperatur T des strahlenden Körpers	\sqrt{T}	Wellenlänge λ der Maximalordinate	$\lambda \cdot \sqrt{T}$
1088	33,0	3,7	122
798	28,2	4,1	116
573	23,9	5,4	129
452	21,2	5,9	125
373	19,3	6,4	124
313	17,7	(7,5)	(133)
271	16,4	(8,6)	(141)

Mit Ausnahme der beiden eingeklammerten Zahlen sind die in der letzten Spalte gegebenen Produkte $\lambda \cdot \sqrt{T}$ von der Emissionstemperatur unabhängig und man darf wohl vermuthen, dass die geringe Temperaturdifferenz zwischen strahlendem und bestrahltem Körper in diesen beiden Fällen die Ursache der Abweichungen ist. Eine definitive Entscheidung der wichtigen Frage, in welcher Weise sich die Wellenlänge des Maximums der ausgesandten Wärmestrahlung mit der Temperatur des strahlenden Körpers ändert, muss freilich zukünftigen Versuchen überlassen bleiben.

Sylvin.

Die Tabelle V gibt den Gang der Dispersion im Sylvin. Die entsprechende Dispersionscurve findet sich Fig. 2 e.

Auch hier ist der Inflexionspunkt wieder deutlich erkennbar und die Curve zeigt ungefähr den gleichen Charakter wie bei dem chemisch nahe verwandten Steinsalz. Bis 5μ stimmen die neuen Beobachtungen wieder gut mit den zusammen mit Hrn. Snow ausgeführten Messungen, von da ab zeigen sich, wie bei Fluorit und Steinsalz, die Abweichungen, welche infolge der Absorption des Wasserdampfes herbeigeführt sind. Auch in diesem Fall kann kein Zweifel darüber bestehen, dass das früher bei der Ablenkung $\alpha = 34^\circ 22'$ beobachtete Energieminimum nicht der vermuthete Interferenzstreifen erster Ordnung sondern eine Wirkung der bei $6,1\mu$ und $6,6\mu$ gelegenen Absorptionsbanden des Wassergases gewesen ist.

Sylvin zeigt zwei ungemein scharfe Absorptionsstreifen, von welchen der eine bei $3,23\mu$, der andere bei $7,23\mu$ liegt. Die genaue Wellenlänge dieser Streifen wurde mit Hülfe des geachteten Flussspathprismas und einer planparallelen Sylvinplatte, welche in den Strahlengang eingeschaltet werden konnte, festgestellt und nun von der Zirkonlampe mittelst des Sylvinprismas ein Spectrum entworfen. Es zeigten sich in der beobachteten Energiecurve ausser den bekannten Absorptionsbanden des Wasserdampfes und der Kohlensäure, welche freilich der geringen Dispersion wegen nur als Knicke in der Curve erkennbar waren, die beiden, dem Sylvin angehörenden Minima und zwar bei den Ablenkungen $\alpha_1 = 34^\circ 45'$ und $\alpha_2 34^\circ 8'$. Man erhielt so zwei Punkte der Dispersionscurve auf anderem Wege, welche in gewissem Sinne eine Controle für die anderen Messungen bilden. Die entsprechenden Zahlen sind in Tabelle V den übrigen Angaben eingereiht und zur Unterscheidung mit Sternchen (*) versehen.

Die Zahlen der vierten und fünften Spalte der Tabelle V beweisen, dass auch in diesem Stoff die Ketteler'sche Gleichung (4) den Verlauf der Dispersion vollkommen wiedergibt. Die grössten Abweichungen der berechneten Werthe von den beobachteten betragen kaum zwei Einheiten der vierten Decimal-

stelle, was ungefähr einem Fehler in der Bestimmung der Ablenkung α von einer Minute entspricht.¹⁾

Man wird aus der Summe des vorgelegten Beobachtungsmaterials den Schluss ziehen müssen, dass die Ketteler'sche Formel (5) resp. (4) allen Anforderungen, welche man von Seiten der experimentellen Praxis an eine Dispersionsgleichung stellen kann, durchaus gerecht wird. Auch in theoretischer Hinsicht hat dieselbe neuerdings wesentlich an Bedeutung gewonnen, da es Hrn. Ketteler²⁾ gelungen ist, den Nachweis zu erbringen, dass die von Hrn. H. v. Helmholtz³⁾ auf Grundlage der electromagnetischen Lichthypothese entwickelte Theorie der Farbenzerstreuung zu genau den gleichen Schlussformeln führt, wie seine eigene auf elastisch-optischer Basis ruhende Dispersionslehre. Man darf daher die Bestätigung, welche die Ketteler'schen Gleichungen durch die mitgetheilten Beobachtungen erfahren haben, auch in folgender Weise zum Ausdruck bringen:

„Die von Hrn. H. v. Helmholtz entwickelte electromagnetische Theorie der Dispersion ist bei den fünf untersuchten Stoffen auf dem gesammten durchmessenen Spectralgebiet, welches ca. $5\frac{1}{2}$ Octaven umfasst, in vollkommener Uebereinstimmung mit der Erfahrung.“

Es sei mir zum Schluss gestattet, Hrn. Dr. H. Lehmann, welcher durch Unwohlsein verhindert, an der Ausführung der gemeinsam geplanten Versuche nicht Theil nehmen konnte, mich aber durch seinen freundlichen Rath und Uebernahme eines Theiles der Rechnungen wesentlich unterstützt hat, an dieser Stelle meinen besten Dank auszusprechen.

Berlin, Physikalisches Institut, Juni 1894.

1) Die Werthe der Brechungsexponenten für die Wellenlängen 8μ , 9μ , 10μ , 11μ und 12μ , welche sich in Tabelle V finden, sind mit Hülfe der Gleichung (4) extrapoliert.

2) E. Ketteler, Wied. Ann. 49. p. 382. 1893.

3) H. v. Helmholtz, Wied. Ann. 48. p. 389 und p. 723. 1893.

zu A
„Uel
nich
Thei
Arbe
in F
beit
und
vers
Anw
erlei

dass
der
tion
dab
han
mal
han
sie
erse

abs
bet
von
ma
wei
bef
zwe
ob

4. *Bolometrische Arbeiten; von F. Paschen.*¹⁾

Hr. K. Ångström macht in diesen Annalen Bemerkungen zu Ansichten und Versuchen, die ich in meinen Abhandlungen „Ueber die Emission der Gase“ niedergelegt habe, welche ich nicht unerwidert lassen kann, ohne dass ein beträchtlicher Theil sogar der langwierigen und schwierigen experimentellen Arbeit, die in meinen Abhandlungen kurz zusammengefasst ist, in Frage gestellt erscheint. Ich hoffe, dass das Folgende dazu beitragen wird, die Differenzpunkte zwischen Hrn. Ångström und mir, welche dazu zum grossen Theil wohl auf Missverständnissen beruhen dürften, zu beseitigen, sowie auch die Anwendung und Controlle meines Beobachtungsmaterials zu erleichtern.

ad 2. Hr. Ångström wendet sich gegen meine Ansicht, dass Hr. Ångström, als er die Absorptionsstreifen im Spectrum der Kohlensäure untersuchte, bei der Berechnung des Absorptionsbetrages einen Fehler gemacht habe. Obwohl es sich dabei nur um eine geringfügige Differenz von einigen Procent handelt, scheint mir die Sache doch wichtig genug, noch einmal genauer behandelt zu werden, zumal ich in meiner Abhandlung zu wenig allgemein darauf eingegangen bin, sodass sie Hrn. Ångström ziemlich schwer verständlich und unrichtig erscheint.

Ich wähle als concreten Fall wie früher den Hauptabsorptionsstreifen der Kohlensäure. Man will den Absorptionsbetrag im Maximum der Absorption erfahren, der einer Schicht von 7 cm Kohlensäure entspricht. Zu dem Zweck beobachtet man erstens das Energiespectrum S_1 (vgl. Fig. 1), bei dem sich weiter keine Kohlensäureschichten im Gang der Lichtstrahlen befinden, als im Apparate immer vorhanden sind. Man schaltet zweitens eine 7 cm dicke Schicht Kohlensäure ein und beobachtet das Energiespectrum S_2 . Aehnlich verfuhr früher

1) Anlässlich einer Notiz von K. Ångström (Wied. Ann. 52. p. 508. 1894) zu meinen letzten Abhandlungen.

Hr. Ångström. Indem im Folgenden *die Dimensionen etc. meines Apparates zu Grunde gelegt werden*, hat Hr. Ångström dann die Absorption berechnet als $J_1 - J_2/J_1$, wo J_1 und J_2 die Intensitäten der zwei Spectra für die Wellenlänge des Maximums der Absorption bedeuten. Ebenso sind alle Anderen verfahren, welche sich früher mit solchen Fragen beschäftigten. Der theoretische Beweis hierzu, den Hr. Ångström jetzt anführt, kann nichts beweisen; denn er gilt, wie Hr. Ångström selber sagt, nur, wenn die Strahlung homogen ist. Aehnlich hat sich auch früher Hr. W. H. Julius schon bezüglich der „Diffusion“ geäußert, welche eben die Berechnung der Absorptions- und Reflexionscoefficienten illusorisch mache. Dass dies der Fall ist, hat Hr. Ångström selber früher¹⁾ erfahren, als er die spectrale Absorption verschieden dicker Dampfschichten untersuchte. Die dort von ihm nach dem angegebenen Verfahren berechneten Absorptionsbeträge fügten sich an den Stellen stärkerer Absorption nicht dem Absorptionsgesetz. In der That enthält jedes wenig dispergirte Spectrum so erhebliche Mengen falsches Licht, dass z. B. im Falle des ziemlich breiten Hauptabsorptionsstreifes der Kohlensäure auch bei Schichtdicken, die sicher alles Licht der betreffenden Wellenlänge absorbiren, die Energie nie bis zur Null heruntergeht. Bei Hrn. Ångström's Apparat bleibt hier eine Intensität von über 50 Proc., bei meinem eine solche von ca. 10 Proc. bestehen. Diese Intensitäten repräsentiren falsches Licht und machen die Anwendung des oben gegebenen Verfahrens ungültig.

Das von mir angegebene und angewandte, von Hrn. Ångström aber beanstandete Verfahren ergibt im vorliegenden Falle jedenfalls einen richtigeren Werth. Sei S_0 (Fig. 1) die Energiecurve, welche man hier erhalten würde, wenn alle Kohlensäure aus dem Gange der Lichtstrahlen entfernt würde, und J_0 die Intensität an der fraglichen Stelle, so ist es klar, dass der Betrag $J_0 - J_2$ durch 7 cm + 0,8 mm Kohlensäure absorbiert wird. 0,8 mm CO_2 von Atmosphärendruck sind nämlich bezüglich der Absorption ungefähr gleichwerthig mit der vom Licht durchstrichenen Kohlensäure der Zimmerluft

1) K. Ångström, Phys. Rev. 1. p. 604. 1892.

auf der 83 cm langen Strecke zwischen der Energiequelle und dem Bolometerstreif bei meiner Anordnung. Diese 0,8 mm kommen bezüglich dieser Absorption gegen 7 cm Kohlensäure nicht in Betracht, sodass ich sagen konnte, 7 cm CO_2 absorbieren $J_0 - J_2$.

Die Intensität J_0 kann man nicht ohne die empfindlichsten und kostspieligsten Anordnungen (Vacuumspectralapparat oder dergleichen) beobachten. Ich finde diese Intensität *ungefähr*, indem ich den Curvenzug der Energiecurve vor und hinter dem Absorptionsstreif für das Absorptionsgebiet der Krümmung folgend graphisch interpolire. In dem vorliegenden 1) Falle ist so J_0 aller Wahrscheinlichkeit nach mit ausreichender Genauigkeit construiert.

Ich mache nach dem Vorstehenden zur Berechnung des Absorptionsbetrages den Ansatz

$$J_0 - J_2/J_0,$$

und habe in meiner Arbeit gezeigt, dass im angezogenen Falle diese Berechnung eine um 6 Proc. höhere und richtigere Absorption ergibt, als die Berechnung nach dem Ansatz $J_1 - J_2/J_1$, den Grund hierfür bilden die 10 Proc. falsches Licht, die an der betreffenden Stelle meines Spectrum

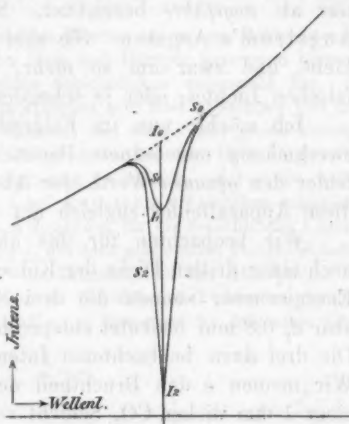


Fig. 1.

1) In anderen Fällen, z. B. für das Gebiet meines Spectrums von 26° bis 29°, wo starke und breite Absorptionen des Wasserdampfes der Zimmerluft liegen, ist diese Construction ebenso wahrscheinlich nicht genau genug. Von der Linie, welche ich hier in meiner Abhandlung gezogen habe, und die Hr. Ångström besonders beanstandet, schreibe ich p. 11 meiner Abhandlung dasselbe, was Hr. Ångström jetzt p. 512 nochmals bemerkt, dass sie nämlich eher zu niedere, als zu hohe Ordinate habe. Die von mir in diesem Gebiete angegebenen Absorptionbeträge sind also auch aus diesem Grunde eher zu niedrig, als zu hoch ausgefallen.

den Bolometerstreif treffen. Wäre dieser Apparatfehler nicht vorhanden, so müssten die Berechnungen $J_1 - J_2/J_1$ und $J_0 - J_2/J_0$ im vorliegenden Falle gleiche Werthe ergeben.

Beobachtet man die Absorption bei nur einer Schichtdicke oder kennt man bei Beobachtungen mit mehr Schichtdicken diese Schichtdicken nicht genau, kennt man weiter den Betrag der diffusen Strahlung im Spectrum nicht genau, so kann man keinen richtigeren Werth für die Absorption angeben, als den nach der Formel $J_0 - J_2/J_0$ berechneten. Darum habe ich *alle* meine Angaben über die ungefähre Stärke der Absorption nach diesem Ansatz berechnet. Diese Angaben habe ich nur als *ungefähre* bezeichnet. Sie sind sicher richtiger als Ångström's Angaben. Sie sind aber ebenso sicher noch zu klein, und zwar um so mehr, je stärker der Betrag des falschen Lichtes, oder je schmaler der Absorptionsstreif ist.

Ich möchte nun im Folgenden zeigen, wie man durch zweckmässig angeordnete Beobachtungen trotz der Apparatfehler den *genauen* Werth der Absorption ermitteln kann und diese Apparatfehler zugleich mit erfährt.

Wir beobachten für das oben behandelte Beispiel bei noch einer dritten Dicke der Kohlensäureschicht die betreffende Energiecurve, nennen die drei Schichtdicken d_1, d_2, d_3 , wo also d_1 0,8 mm bedeutet entsprechend der CO_2 der Zimmerluft. Die drei dazu beobachteten Intensitäten seien J_1, J_2 und J_3 . Wir nennen a den Bruchtheil der Intensität 1, welcher von einer 1 mm dicken CO_2 -Schicht von dem homogenen Licht an der angezogenen Spectralstelle absorbiert wird. Schliesslich sei der Betrag des falschen Lichtes an dieser Stelle bezeichnet mit i . Es bestehen alsdann die drei voneinander unabhängigen Gleichungen:

$$(J_0 - i)(1 - a)^{d_1} = J_1 - i$$

$$(J_0 - i)(1 - a)^{d_2} = J_2 - i$$

$$(J_0 - i)(1 - a)^{d_3} = J_3 - i.$$

Aus ihnen kann man J_0, a und i berechnen.

In meinen Versuchen sind die Dicken d nicht so genau bekannt, dass man nach diesem Schema sehr genaue Werthe erhält. Ich will nur bemerken, dass für den angeführten Fall sich aus meinen Versuchen ungefähr ergeben würde $i = 11$ Proc.

und $\alpha = 0,37$, d. h. dass hier 11 Proc. falsches Licht auf den Bolometerstreif fällt und dass 1 mm CO_2 37 Proc. von der Wellenlänge $4,3 \mu$ auslöscht.

Im betrachteten Falle ist die absorbirende Substanz ein Gas, welches auch in der Zimmerluft vorkommt. Daher erhielten wir so auch J_0 . Für andere Gase wird man das Spectrum J_1 beobachten und noch zwei Absorptioncurven bei zwei verschiedenen Dicken des Gases. Man stellt dann nach obigem Schema zwei Gleichungen auf, in denen J_0 nicht, statt dessen aber J_1 vorkommt und erhält dann nur den wahren Werth von a und i .¹⁾

1) So wird Hr. Ångström diese Werthe aus seinem Beobachtungsmaterial über die Absorption der Gase und Dämpfe berechnen können, soweit er hierbei zwei verschiedene Schichtdicken untersucht hat. Er wird finden, dass die wahren Absorptionen sehr weit abweichen von den von ihm in den Tabellen aufgeführten, und dass i sehr grosse Beträge in seinem Spectrum erreicht. Es genügen die von Hrn. Ångström publicirten Zahlen, um die Berechnung zu machen. Sei a die wahre Absorption, die der Schichtdicke 1 bei Ångström's Versuchen entspricht, und seien α_1 und α_2 die von Hrn. Ångström für die Schichtdicke 1 und 2 angegebenen Absorptionen, J_1 und J_2 die dazu gehörenden übrigbleibenden beobachteten Intensitäten und J' die Intensität vor der Absorption. Sei ferner β das Verhältniss der Intensität des falschen Lichtes zu der des Gesamtlichtes an der Spectralstelle, so hat man die folgenden Gleichungen:

$$\begin{aligned} a &= \frac{J' - J_1}{J' - i}, & \alpha_1 &= \frac{J' - J_1}{J'}, & \beta &= \frac{i}{J'}, & 1 - \beta &= \frac{J' - i}{J'}; \\ 1 - (1 - a)^2 &= \frac{J' - J_2}{J' - i}, & \alpha_2 &= \frac{J' - J_2}{J'} \end{aligned}$$

aus ihnen folgt:

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= a(1 - \beta) \\ \alpha_2 &= (1 - (1 - a)^2)(1 - \beta). \end{aligned}$$

Für a und β berechnet sich hieraus:

$$a = \frac{2\alpha_1 - \alpha_2}{\alpha_1}, \quad \beta = \frac{2\alpha_1 - \alpha_1^2 - \alpha_2}{2\alpha_1 - \alpha_2}.$$

Z. B. folgt für Methan aus den Angaben $\alpha_1 = 49,4$ und $\alpha_2 = 58,8$ bei der Röhrenlänge 60 mm und für die Stelle $3^\circ 12,2'$ in Hrn. Ångström's Spectrum (Phys. Rev. 1. p. 604. 1894) für a der Werth 81,0 Proc., während Hr. Ångström in seiner Tabelle aufführt $\alpha_1 = 49,4$ Proc. Ebendort beträgt das falsche Licht $\beta = 39$ Proc. des Gesamtlichtes. Das ist sehr viel, da das betrachtete Maximum ausserordentlich breit ist.

Ist der absorbirende Körper kein Gas, sodass auch Reflexionen in Betracht kommen, so muss ausser a und i noch eine diese Reflexionen berücksichtigende Constante als Unbekannte mit eingeführt werden. Man braucht daher noch eine unabhängige Beobachtung mehr. Seien dann r_1 und r , die Bruchtheile der Intensität 1, die an der Vorder- und Rückwand der Schicht reflectirt werden, und bedeute

$$R = (1 - r_1)(1 - r),$$

so hat man, falls J' jetzt die Intensität bedeutet, die oben mit J_1 bezeichnet ist und J , die Intensitäten, die den Dicken d , der absorbirenden Substanz entsprechen:

$$(J' - i) R (1 - a)^d = J, \quad - i (\nu = 1, 2, 3).$$

Voraussetzung für die Anwendung dieser Formel ist natürlich, dass die drei Platten von den Dicken d , gleiche Oberflächenbeschaffenheit für die Reflexion besitzen.

Durch das Vorstehende glaube ich nicht nur den § 2 der Bemerkungen des Hrn. Ångström richtig gestellt, sondern auch Vieles von seinen Bemerkungen sub 4 klargestellt zu haben: z. B. den Einwand von Hrn. Ångström, dass mein Beobachtungsmaterial zu dürrig wiedergegeben ist, sodass die *weitere Anwendung* sehr verringert wird.

Da man ja doch durch solche Versuche, wie sie von mir angestellt sind, den richtigen Werth von a nicht erhalten kann, sondern nur einen angenäherten, zu kleinen, habe ich geglaubt, eingehenderes Zahlenmaterial aus der Publication fortlassen zu sollen. Ich wüsste nicht, was man mit den sehr vielen Zahlentabellen anfangen wollte, wenn ich z. B., wie die Hrn. Ångström und Julius Absorptionscurven in Zahlen tabellenmässig aufgeführt hätte. Ich glaube nicht, dass das so von diesen Herren publicirte Zahlenmaterial, welches doch nach Obigem sehr von den Eigenthümlichkeiten des benutzten Apparates beeinflusst und vielfach nicht vollständig genug zur Berechnung der wahren Werthe von a ist, eine weitere Anwendung gestattet, als meine Zeichnungen, zu denen einfach die charakteristischen Punkte des Spectrum noch einmal mit ihren Wellenlängen und ihren Eigenschaften im Text aufgeführt sind. Man findet so den Absorptionsstreifen im Text bezeichnet, erfährt

dort seine angenäherte Intensität und kann ihn sich im Uebrigen noch an der wiedergegebenen Curve ansehen. Ich habe so, dank der ausserordentlichen Bereitwilligkeit der Redaction dieser Annalen bezüglich der Tafeln viele Seiten der Annalen sparen können.

Bezieht sich dies auf *die Anwendung meines Beobachtungsmaterials*, so steht es mit der *Controlle desselben*, deren Möglichkeit Hrn. Ångström zu klein erscheint, anders.

Ich habe in meiner ersten Schrift eine Energiecurve in extenso aufgeführt, wie sie beobachtet ist, und glaubte damit genugsam erwiesen zu haben, dass das, was ich an Zeichnungen gebe, ohne Beobachtungspunkte einzutragen, eben weiter nichts ist, als der den Beobachtungspunkten genau entsprechende Curvenzug. Hrn. Ångström scheint nicht nur dies zu wenig, sondern er schreibt sogar über die von mir wiedergegebenen Curven: „Es scheint mir auch, dass einige dieser Curven nicht ganz genau die wahren Verhältnisse darstellen“. Ich nehme an, dass dieser Satz sich nur auf die von mir selbst als „ungefähre“ bezeichneten Ausfüllungen der Absorptionsstreifen beziehen soll, und sehe mich demgemäss durch diese Aeusserung des Hrn. Ångström nur veranlasst, auch noch eine der von mir in meiner zweiten Abhandlung wiedergegebenen Curven in extenso zu begründen und von ihr eine Zeichnung beizulegen, in der die Beobachtungspunkte eingetragen sind.

Bei weitem die schwierigsten Messungen dieser Arbeit waren die p. 23—28 beschriebenen, in denen erhitzte Kohlensäure 1. bezügl. ihrer Emission und 2. bezügl. ihrer Absorption untersucht wurde. Ich wähle aus ihnen eine Messung und zwar diejenige, welche zu den Curven 5 und 6 Fig. 8 meiner Abhandlung führte. Ich möchte nämlich gelegentlich dieses Beispieles noch eine Ansicht von Hrn. Ångström erwähnen, welche er p. 512 äussert, indem er sagt: „Ein nicht absolut schwarzer Körper, von einem Gase mit Absorptionsmaxima umgeben, dürfte nämlich in Folge des Gases primär eine verstärkte Strahlung in den Gasmaxima zeigen“. In dem jetzt zu besprechenden Falle war die Gelegenheit für eine solche Verstärkung der Strahlung des berussten Platinstreifs sehr günstig, weil das ihn umgebende Gas eine Temperatur

hatte, die der des Streifs nahe kam. Es geht aus dem Folgenden hervor, dass in der Curve 6 nicht das geringste Anzeichen von einer primär verstärkten Strahlung vorhanden ist. Es kommt also entweder die von mir benutzte Energiequelle dem absolut schwarzen Körper sehr nahe, oder der Satz des Hrn. Ångström bezieht sich auf eine unmerkliche primäre Verstärkung der Strahlung.

Beobachtung am 4. October Morgens. Kohlensäure in dem 7 cm langen Absorptionsrohr, welches durch einen untergeetzten Brenner erwärmt wird.

I. Emission dieser CO_2 (vgl. l. c. Curve 5, Fig. 8).
Temperatur der CO_2 im Rohr $381,7^\circ \text{C}$.

Minimal- ablenk.	Ausschlag		Minimal- ablenk.	hin Ausschlag		zurück ¹⁾ Ausschlag		Gesamt- mittel
	einzel.	Mittel		einzel.	Mittel	einzel.	Mittel	
28° 42,5'	4,2 3,3	3,8	29° 17,5'	89,1 91,4	90,3	90,0 90,7	90,4	90,4
52,5	4,8 4,9	4,9	19,5	110,0 112,6	111,3			
29° 2,5	6,9 6,2	6,6	21,5	120,5 121,6	121,1	117,0 117,3	117,2	119,2
7,5	8,6 7,9	8,0	23,5	116,6 116,7	116,7	117,6 117,0	117,3	117,0
10,5	14,5 13,1	13,8	25,5	106,4 106,5	106,5	109,1 111,2	110,2	108,4
13,5	38,6 39,2	38,9	27,5	93,5 93,9	93,7	91,3 94,5	92,9	93,3
15,5	60,2 59,7	60,0	29,5	79,4 80,0	79,7	79,5 79,4	79,5	79,6
			31,5	62,4 64,3	63,4	66,1 65,8	66,0	64,7
			33,5	47,0 46,6	46,8	44,6 44,6	44,6	45,7
			36,5	25,3 25,7	25,5	24,0 24,9	24,5	25,0
			39,5	11,3 11,0	11,2			
			42,5	6,6 6,7	6,7			
			47,5	4,3 5,4	4,8			
			52,5	3,3 4,2	3,8			
			30° 2,5'	2,9 3,1	3,0			

Temp. $371,8^\circ \text{C}$.

1) Die Zahlen unter „zurück“ sind nach der Messung der Absorption (sub II) beobachtet.

II. Absorption dieser Kohlensäure (l. c. Curve 6, Fig. 8).
Temp. 377,8° C.

Minimal- ablenkung	hin Ausschlag		zurück Ausschlag		Gesamt- mittel
	einzel	Mittel	einzel	Mittel	
30° 2,5'	245				
	248,8				
	250,0	247,9			
28° 42,5	125,6		122,7		
	125,3	125,5	123,1	122,9	124,2
	137,1		134,5		
52,5	138,8		134,1		
	150,0	138,0	148,8	134,3	136,2
	150,8		146,0		
29° 2,5	153,3				
	156,0	150,4		147,4	148,9
	156,9				
5,5	157,1	154,7			
	161,2		160,0		
	161,1	157,0	162,8	161,4	161,3
11,5	159,1	161,2	161,8		
	161,4		162,9	162,4	161,4
	157,7	160,3			
14,5	158,9	158,3	166,0	166,0	162,2
	157,5		165,0		
	155,9	156,7	167,1	166,1	161,4
18,5	149,5		157,2		
	150,3	149,9	161,6	159,4	154,7
	135,1		148,6		
22,5	137,2	136,2	152,0	150,3	148,3
	118,9		132,7		
	120,7	119,8	134,0	133,4	126,6
24,5	109,8		121,3		
	114,2	112,0	124,1	122,7	117,4
	113,9		120,2		
26,5	114,6	114,3	121,1	120,7	117,5
	132,2		134,2		
	133,6	132,9	136,9	135,6	134,3
30,5	151,4		152,6		
	152,8	152,1	155,6	154,1	153,1
	177,7		175,0		
32,5	180,2	179,0	175,1	175,1	177,1
	198,4		184,4		
	197,5	198,0	185,9	185,2	191,6
34,5	202,6		199,6		
	202,7	202,7	197,2	198,4	200,6
	209,2		209,8		
42,5	211,7	210,5	212,6	211,1	210,9
	217,3				
	218,0	217,7			
47,5	229,7				
	228,0	228,9			
	242,1				
52,5	245,7	243,9	a. Anf.	247,9	245,9

Temp. 375,6° C.

Man sieht, dass genau, wie in dem Beispiel meiner ersten Arbeit hin- und rückläufige Beobachtungen angestellt sind, ein

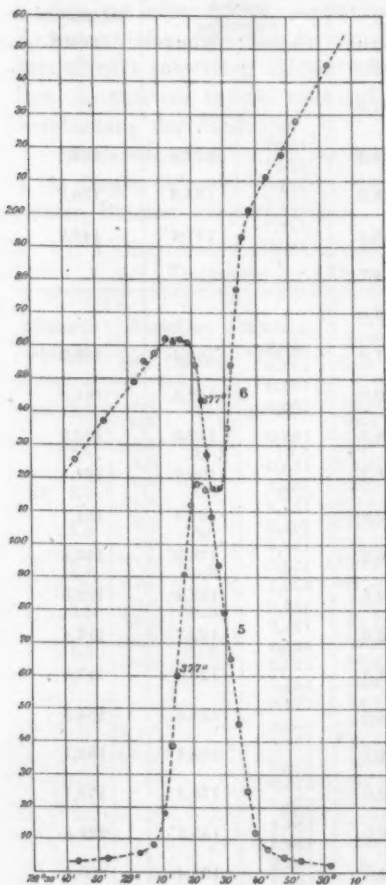


Fig. 2.

meine Dispersion nur 1,41 mal grösser. Trotzdem erhalte ich auch hier eine ca. 2,5 mal stärkere Absorption der CO_2 , als

1) K. Ångström. Öfversigt af kongl. Vetens. Akad. Förh. Stockholm. 9. p. 549. 1889.

Verfahren, welches wegen der Schwierigkeit, den CO_2 -Strom und die Temperaturen constant zu halten, für den vorliegenden Fall nothwendig war. Fig. 2 enthält die graphische Darstellung dieser Punkte. So finden sich die Curven 5 und 6 der Fig. 8 meiner früheren Abhandlung in Fig. 2 mit den Beobachtungspunkten noch einmal.

ad. 3. Hr. Ångström glaubt, dass meine Spectren hauptsächlich durch die grössere Dispersion schärfer geworden sind. Ich gebe hierunter an, ein wie grosser Spectralbezirk in μ den Bolometerstreifen bei Hr. Ångström ¹⁾ und mir deckte und zwar bei den Wellenlängen $2,6 \mu$ und $4,3 \mu$, wo die 2 Streifen der CO_2 liegen.

Man sieht hieraus, dass Hr. Ångström's Ansicht für $4,3 \mu$ sicherlich zutrifft, da hier meine Dispersion 3,82mal grösser war. Für $2,6 \mu$ ist aber

Hr. Ångström. Wenn demnach die grössere Dispersion auch mehr zu meinen Gunsten wirkte, als ich in meiner Abhandlung annahm, so glaube ich doch, dass auch die Spiegel noch etwas zur Schärfe beigetragen haben, und dass sie im ultrarothern Spectrum den Linsen entschieden vorzuziehen sind.

bei der Wellenlänge		2,6 μ	4,3 μ
Wellenlängen- bezirk auf	Ångström's Bolometer	0,362	0,645
	Paschen's Bolometer	0,256	0,169
Verhältniss		1,46	3,82

Zu der sub 5. von Hrn. Ångström angegriffenen Schlussfolgerung über die Ermittlung der Sonnentemperatur habe ich eine nothwendige Voraussetzung, die dort nicht besonders hervorgehoben ist, hinzuzufügen. Die Emission der Sonne muss nämlich auch noch eine Temperaturemission sein, wenn der Schluss dort richtig sein soll. Dann aber weiss ich nicht, was Hr. Ångström hieran nicht richtig findet. Ob die Voraussetzung, dass die Sonne gasförmig ist, zutrifft, darüber habe ich doch gar nichts geäussert.

Zu meinem von Hrn. Ångström als nicht neu und nicht genügend beweiskräftig erklärten Versuch betr. der Anschauung von Zöllner und Wüllner, dass Gase von hinreichend grosser Schichtdicke ein continuirliches Spectrum aussenden, muss ich noch bemerken, dass es bei den von Hrn. Ångström nicht näher bezeichneten älteren Versuchen doch auch noch darauf ankommt, wie genau das Fehlen der Absorption durch sie constatirt ist. Dass schon Intensitätsmessungen im Spectrum mit einer Genauigkeit von 1,5:4000 angestellt sind, ist mir nicht bekannt. Dass die Kohlensäure in ihrem Absorptionsmaximum bei 7 cm Schichtdicke alles Licht absorbirt, ausserhalb desselben aber bei 33 cm Dicke und der angegebenen Genauigkeit nichts, dürfte doch wohl etwas dagegensprechen, dass alle Körper, welche wir kennen, für irgend eine Wellenlänge immer ein endliches Absorptionsvermögen besitzen. Auch der Umstand, dass dieser Absorptionsstreif nicht breiter wird, wenn die Schichtdicke ca. um das 40fache vergrössert wird, (l. c. p. 34) dürfte gegen die Ansicht von Zöllner und Wüllner sprechen.

Zu der Constatirung des zweiten geringeren Maximums der Kohlensäure ist zu bemerken, dass an derselben Stelle ein kräftiger Absorptionsstreif des Wasserdampfes liegt. Da Hr. Ångström diesen nicht kannte, konnte er garnicht wissen, ob sein Trockenverfahren genügte, um den Wasserdampf in seiner Röhre soweit zu beseitigen, dass nicht Spuren von ihm das winzige Absorptionsmaximum von der Intensität 10,6 Proc. bei $2,6 \mu$ verursacht haben. Darum habe ich dies mit einer verschlossenen und mit Phosphorsäureanhydrid und CO_2 beschickten Röhre noch einmal untersuchen zu sollen geglaubt. Aus der hierbei erreichten Trocknung l. c. Fig. 4, Curve 1 und der mir bekannten Absorption einer annähernd bekannten Menge Wasserdampfes konnte ich den sicheren Schluss ziehen, dass die CO_2 hier ebenfalls ein schwächeres Absorptionsmaximum haben müsse.

Schliesslich gibt Hr. Ångström (sub. 6) eine seiner Meinung nach genügende Erklärung von der von mir beobachteten Verschiebung der Intensitätsverhältnisse in den meisten der von mir untersuchten Emissions- und Absorptionsstreifen der Kohlensäure und des Wassergases.

Ich habe geglaubt, in meinen Abhandlungen Erklärungsversuche dieser höchst auffälligen und aus dem sichtbaren Spectrum nicht bekannten Erscheinungen beiseite lassen, dafür die Thatsache selbst aber nach allen nur irgend möglichen Richtungen hin und von möglichst verschiedenen Gesichtspunkten aus untersuchen zu sollen.

Dabei hat sich Folgendes ergeben:

1. Lässt man immer möglichst dieselbe Menge Gas pro Zeiteinheit in dünnem Strome durch die spiralige, vermittelt des electrischen Stromes erhitzte Platinröhre streichen und variirt dabei nichts, als die Temperatur des Platins und somit des Gases, so zeigt sich im Spectralstreif eine deutliche Verschiebung der Intensität und zwar meistens derart, dass das Maximum der Intensität mit wachsender Temperatur nach längeren Wellen rückt. Hierbei sind die Gastemperaturen variirt von 200°C. bis 1200°C.

2. Das Maximum des Absorptionsstreifens des Gases von Zimmertemperatur resp. 100°C. liegt entsprechend dem sub 1 Angeführten noch etwas mehr nach kurzen Wellen, als das

Maximum des Emissionsstreifens bei der tiefsten Temperatur, bei der noch eine Emissionscurve beobachtet werden konnte.

Diese beiden Sätze sind dann für den Hauptabsorptionsstreif der Kohlensäure noch etwas weiter untersucht. So findet sich z. B., dass die entsprechende Strahlung des Bunsenbrenners durch Kohlensäure so absorbirt wird, dass die langen Wellenlängen des Emissionsmaximums eine viel geringere Absorption erleiden, als die kurzen l. c. Fig. 5.

Ferner: Bringt man höher erhitzte Kohlensäure vor den Spalt und dahinter eine Energiequelle, deren Spectrum an dieser Stelle nicht so intensiv ist, wie der Emissionsstreif der CO_2 , so erhält man ein Spectrum, in dem 1. bei längeren Wellen ein Emissionsstreif der heissen, 2. bei kürzeren Wellen ein Absorptionsstreif der kalten im Apparat etc. befindlichen CO_2 vorhanden ist (l. c. Fig. 8, Curve 8). Bei niederen Temperaturen der CO_2 zeigt bei dieser Versuchsanordnung das Spectrum der Energiequelle nicht die geringste Erhebung an der Stelle, wo bei höherer Temperatur der Emissionsstreif überragt, so dass sicherlich in Folge des Gases hier primär keine merkbare verstärkte Strahlung des festen Körpers vorhanden ist.

3. hat sich ergeben, und das ist für die Beurtheilung des Erklärungsversuches des Hrn. Ångström von Wichtigkeit, dass die Form der Absorptionsbänder der Gase CO_2 und H_2O immer dieselbe bleibt, wenn man die Schichtdicke des absorbirenden Gases ca. um das 400fache vergrössert, wobei die Intensität der Absorption von 30 Proc. bis zu 100 Proc. wächst. Speciell ist dann *stets genau dieselbe Lage* des Maximums der Absorption vorhanden. Ebenso findet mit der Schichtdicke keine merkliche Verbreiterung der Streifen statt.

Nun meint Hr. Ångström, dass die Verschiebung nur scheinbar und eine Folge der asymmetrischen Verhältnisse in der Umgebung des Maximums sei.¹⁾ Wenn das emittirende Gas (Versuchsanordnung sub 1 oben) heisser sei, sei die absorbirende Hülle dicker. Eine Folge dieser verschiedenen Absorp-

1) Hierdurch kann sich die Lage des Maximums mit der Schichtdicke in Wirklichkeit nicht ändern. Aber sie würde einem relativ breiten Bolometerstreifen wegen der Formänderungen in der Umgebung des Maximums verändert erscheinen.

tion bei verschieden dicken Gashüllen sei die beobachtete Verschiebung des Absorptionsmaximum.

Dazu ist zu sagen, dass dabei doch nur eine unbedeutende Vergrößerung der Schichtdicke des absorbirenden Gases eintreten kann, und dass doch bei einer jedenfalls unvergleichlich viel stärkeren Vergrößerung der Schichtdicke (Versuchsanordnung sub 3 oben) keinerlei Wanderung des Maximums der Absorption und keinerlei Formänderung des Absorptionsbandes hat constatirt werden können. Diese Thatsache habe ich p. 27 meiner zweiten Abhandlung schon besprochen und dort auch schon die nun von Hrn. Ångström aufgestellte Erklärung als unzulässig zurückweisen müssen. Ich vermag zu dem dort Gesagten nichts Neues hinzufügen, muss aber diese Gründe nachdrücklich nochmals hervorheben. Ich glaube nicht, dass die von Hrn. Ångström vorgeschlagene Erklärung annehmbar ist. Hr. Ångström kennt aus eigener Erfahrung die starke Verschiebung der Intensitätsverhältnisse in den Absorptionsstreifen von Flüssigkeiten mit der Schichtdicke, die ich ebenfalls in meiner dritten Arbeit am flüssigen Wasser constatiren konnte, und die mit einer starken und oft nach beiden Seiten ungleichen Verbreiterung verbunden ist.

Aber die Intensitätsverhältnisse in den Streifen der Gase sind im Gegensatz dazu von der Schichtdicke nicht merklich abhängig.

So lieb es mir gewesen wäre, wenn ich die Erscheinung auf derartige Ursachen hätte zurückführen können, um diese eigenthümliche Discrepanz mit den Grundlagen der Spectralanalyse von Kirchhoff und Bunsen beseitigt zu sehen, so wenig, glaube ich, sind bisher bekannte Erscheinungen hierzu geeignet. Aber Schlüsse aus dieser Erscheinung zu ziehen, oder sie mit bisher nicht bekannten Anschauungen zu erklären, wage ich nicht, ehe diese Sache nicht mit grösserer Dispersion bearbeitet ist, sodass man weiss, was diese Streifen sind, und wie sich bei grösserer Dispersion die Wanderung der Intensität zeigt. Von Untersuchungen mit Rowland'schen Gittern würde ich glauben, dass in dieser Beziehung Aufschlüsse zu erlangen wären.

Hannover, Juni 1894.

5. Ueber die Dispersion des Fluorits im Ultraroth; von F. Paschen.

(Hierzu Taf. III Fig. 1–5.)

Das ultraroth Spectralgebiet befindet sich bezüglich der Wellenlängenbestimmungen in einem eigenthümlichen Nachtheil gegenüber den Gebieten kürzerer Wellenlänge. Der Grund liegt an den Forschungsmethoden. Während die Photographie und die Benutzung der Gitter die kürzeren Wellenlängen jetzt mit einer Genauigkeit von ca. $\frac{1}{100}$ Å.-E. zu bestimmen gestatten, ist es im Anfangsgebiete des Ultraroth erst einmal gelungen, Messungen mit dem Gitter zu machen, deren Genauigkeit wenigstens annähernd mit derjenigen der Messungen im sichtbaren Theil vergleichbar sind. Es sind das die Messungen von Abney und Abney und Festing. Diese Forscher stellten sich eigenthümliche ultrarothempfindliche Bromsilbercollodiumplatten her und photographirten das Prismen- und Gitterspectrum mit einer bis dahin nicht gekannten und bisher nicht wieder erreichten Genauigkeit. Die genauen Messungen von Abney erstrecken sich nicht über $1,2 \mu$ hinaus. Erreicht scheint die Wellenlänge $2,7 \mu$ zu sein. Für längere Wellen sind diese Platten nicht mehr empfindlich. Bis hierher scheinen sie aber allen anderen Beobachtungsmitteln weit überlegen zu sein.

Anders steht es mit dem Gebiete der längeren Wellen. Hierfür kennt man bisher keine photographischen Platten und ist allein auf die erwärmende Wirkung des Spectrums und die Thermo-Apparate zu ihrer Messung angewiesen. Diese Messungen stehen bezüglich der Genauigkeit weit zurück hinter den photographischen Bestimmungen und zwar besonders aus folgenden Gründen.

Die Apparate zur Wahrnehmung der langen Wellen sind nicht empfindlich. Wenn man auch in letzter Zeit¹⁾ Bolometer angefertigt hat, mit denen eine Strahlung nachgewiesen werden

1) F. Paschen, Wied. Ann. 48. p. 272. 1893.

kann, die einen dünnen berussten Metallstreifen um ein Milliontel Grad Celsius oder sogar weniger erwärmt, so klingt das zwar erstaunlich; aber es bedeutet doch nicht viel. Denn wenn man in einem stark dispergirten Gitterspectrum z. B. Wellenlängen von Linien mit einer Genauigkeit messen will, die wenigstens angenähert den Messungen im sichtbaren Gebiet entspricht, also etwa bis auf 1 Å.-E. genau, so reicht diese Empfindlichkeit noch nicht aus.

Der eigenthümliche Vortheil der Photographie, dass man durch Verlängerung der Exposition relativ schwache Lichtwirkungen durch Summirung wahrnehmen kann, findet sich beim Thermo-Apparate nicht.

Der Vortheil der photographischen Messung, dass die Platte nach der Fixirung mit grosser Bequemlichkeit und Genauigkeit untersucht werden kann, steht einer Messungsmethode beim Bolometer gegenüber, die noch viel umständlicher und schwieriger ist, als die oculare Durchmessung des sichtbaren Gebietes. Will man z. B. die Spectrometereinstellung einer Linie bestimmen, so lässt sich dies ocular immerhin in $\frac{1}{2}$ Minute oder weniger mit aller Genauigkeit machen. Die bolometrische Bestimmung erfordert eine Reihe von Intensitätsmessungen, die $\frac{1}{2}$ Stunde oder länger dauern.

Dagegen hat die bolometrische Messung einen Vorzug, der allen anderen Methoden fehlt. Sie ergiebt die relativen Intensitätsverhältnisse der benachbarten Spectralstellen mit einer ziemlichen Genauigkeit. Es heisst diesen Vortheil wieder aufgeben, wenn einige Forscher in neuester Zeit die bolometrischen Energiecurven umwandeln in Spectren, welche durch Schattirungen die Linien oder Banden darstellen sollen. Man sollte im Gegentheil versuchen, aus den Schwärzungen photographischer Spectraufnahmen Energiecurven dieser Spectren herzustellen.

Nach dem Vorstehenden ist es klar, dass es weniger Interesse hat, das Gebiet bis $2,7 \mu$, für welches photographische Messungen möglich sind, mit dem viel umständlicheren bolometrischen Apparate zu bearbeiten. Dagegen ist es sehr nützlich, das Gebiet der längeren Wellen genaueren Messungen zu erschliessen.

In dieser Beziehung ist bisher wenig erreicht. Zunächst hat man bei der Darstellung der langwelligen Spectren die

Wahl zwischen einem Reflexionsgitter und einem Prisma. Während im Gitterspectrum die Wellenlängen leicht und sicher bestimmbar sind, ist dies im Prismenspectrum bisher viel umständlicher und ungenauer zu machen. Aber das Gitter hat andere, sehr grosse Nachtheile. Erstens ist die Intensität der Beugungsspectren im allgemeinen gering. Zweitens lagern sich bei diesen langen Wellen eine Reihe von Spectren höherer Ordnung über dasjenige erster Ordnung. Will man Linien messen, so ist das kein principieller Nachtheil, da man ja die Linien kürzerer Wellenlänge, die hier liegen, kennt. Die bolometrische Messung würde dadurch nur erschwert. Für bolometrische Ausmessungen von Banden ist ein Uebergreifen höherer Ordnungen schon gefährlicher und für die Messungen an continuirlichen Spectren wird dieser Umstand vollends verhängnissvoll.

Man wird also das Gitter im allgemeinen nur für Linienspectren anwenden können. Besser wird aber auch hierfür das lichtstärkere Prismenspectrum dienen, sobald man seine Wellenlängenscala genau genug festgelegt hat.

Die Prismen, die hier verwendbar sind, das Steinsalz-, Sylvin- und Fluoritprisma, sind in ihren Leistungen sehr verschieden. Das Steinsalz- und Sylvinprisma geben Spectren, welche sich ausserordentlich weit ins Ultraroth zu erstrecken scheinen. Langley schätzt die längsten Wellen, bei denen er im Steinsalzspectrum noch Wärmewirkung constatirt, auf $30\ \mu$. Wenn dies auch nach Messungen von mir viel zu hoch gegriffen erscheint, so erstreckt sich das Steinsalzspectrum doch jedenfalls weiter ins Ultraroth, als das Flussspathspectrum. Dagegen hat das Steinsalz eine Dispersion, die im Sichtbaren noch sehr gross, im Ultraroth schnell abnimmt. Das von Langley geaichete Spectrum von $0,6\ \mu$ bis $5,3\ \mu$ erstreckt sich bei einem Prisma von 60° über nur 2 Bogengrade, die Wellenlängen von $2\ \mu$ bis $5,3\ \mu$ über nur 1° . Noch ungünstiger für spectrale Zwecke ist die Dispersion des Sylvins, wenn die Messungen von Rubens und Snow¹⁾ einigermaassen richtig sind. Dagegen hat das Fluorit nach Rubens eine viel günstigere Dispersion. Dieselbe ist zwar im Roth und ersten Ultraroth noch gering, wächst aber beständig und ist in dem Gebiete

1) H. Rubens u. B. W. Snow, Wied. Ann. 46. p. 529. 1892.

von $2\ \mu$ schon dem Steinsalzspectrum überlegen. Der Spectralbezirk von $2\ \mu$ bis $9,7\ \mu$ erstreckt sich über 9 Bogengrade. Allein das Fluorit hat gegenüber dem Steinsalz den Nachtheil, dass die Intensität der Spectren bei $8\ \mu$ sehr viel schwächer wird und bei ca. $10\ \mu$ infolge einer Absorption der Prismensubstanz gänzlich aufhört. Während also das Steinsalzprisma einen grösseren Theil des ultrarothten Spectrums mit einer Genauigkeit zu durchmessen gestattet, die bis $5,3\ \mu$ immer abnimmt, kann man mit Fluorit nur bis ca. $10\ \mu$ kommen; aber die Genauigkeit der Messung wird beim Fluorit mit wachsender Wellenlänge eine immer grössere. Bis $1,4\ \mu$ ist das Steinsalz dem Fluorit überlegen, von hier an das Fluorit dem Steinsalz bei gleichem brechenden Winkel. Bis $8\ \mu$ wird man also zweckmässig Fluorit, und von hier an erst Steinsalz zur Spectralmessung benutzen. Ich selber habe aus diesem Grunde eine Reihe von Messungen mit dem Fluoritprisma gemacht, welche etwa bis $9\ \mu$ reichen.

Diese und andere Messungen in diesem Gebiete gewinnen ganz erheblich an Werth, wenn es möglich ist, sie genau auf Wellenlängen zurückzuführen. Die Messungen von Rubens erscheinen hierzu nicht genau genug. Ich hatte beim Beginn meiner Arbeiten mit dem Fluoritprisma die Absicht, dasselbe so genau wie möglich, auf Wellenlängen zu aichen und habe mich damals in dieser Beziehung längere Zeit vergeblich bemüht. Diese Bemühungen scheiterten lediglich daran, dass mir ein geeignetes Beugungsgitter fehlte.

Inzwischen ist mir durch die ausserordentliche Freundlichkeit des Hrn. J. E. Keeler, Director des Alleghany-Observatorium, ein ausgezeichnetes, hierzu geeignetes Rowland'sches Concavgitter mit wenigen Strichen pro Millimeter, eins der Langley'schen Gitter, für einige Zeit zur Verfügung gestellt worden, mit dem es mir nunmehr gelungen ist, das ganze mit dem Fluoritprisma durchmessbare Spectralgebiet mit einer bisher kaum erreichten Genauigkeit auf Wellenlängen zurückzuführen.

Ich spreche den Hrrn. S. P. Langley und J. E. Keeler für ihre grosse Freundlichkeit auch an dieser Stelle meinen wärmsten Dank aus.

Meine Messungen ermöglichen erstens eine genauere spectralanalytische Forschung in dem Spectralgebiete bis $10\ \mu$.

Sie dürften ferner nicht ohne Werth sein für die theoretischen Anschauungen über die Dispersion und für die Beurtheilung von Dispersionsformeln.

Bevor ich meine Messungen mittheile, mag es nützlich sein, einige der älteren Dispersionsbestimmungen im Ultraroth etwas näher zu besprechen.

Ältere Dispersionsbestimmungen im Ultraroth.

Man hat bekanntlich¹⁾ zwei verschiedene Methoden benutzt, um Wellenlängen im ultrarothern Prismenspectrum zu bestimmen. Die erste Methode beruht darauf, dass man im Spectrum Interferenzstreifen erzeugt, deren Lagerung auf der Wellenlängenscala nach bekannten Gesetzen erfolgt. So haben Fizeau und Foucault, Mouton, E. Becquerel, H. Rubens und E. Carvallo Wellenlängenbestimmungen gemacht und sind oft zu sehr brauchbaren Resultaten gelangt. Man benutzte entweder ein Gypsplättchen oder eine Quarzplatte zwischen parallelen oder gekreuzten Nicols, oder die Reflexion an einer Luftplatte zur Erzeugung der Interferenzstreifen.

Die zweite Methode verwendet das Gitter zur Bestimmung der Wellenlängen. Man lässt Strahlen, die das Prisma unter einer bekannten Ablenkung durchsetzt haben, durch das Gitter beugen und bestimmt so ihre Wellenlänge (Desains und Curie, E. Becquerel), oder man lässt umgekehrt vom Gitter gebeugte und daher bezüglich ihrer Wellenlänge bekannte Strahlen in den Prismenapparat treten und bestimmt deren Ablenkung durch das Prisma. Die letztere Methode ist die bessere und hat in den Händen Langley's schon vor neun Jahren zu glänzenden Resultaten geführt.

Vergleicht man diese zwei Methoden, erstens die der Interferenz, zweitens die Gittermethode, so ist man von vorneherein geneigt, der zweiten entschieden den Vorzug zu geben, und zwar aus folgenden Gründen: Die Interferenzstreifen haben immer eine ziemliche Breite, aus dem Gitterspectrum lassen sich aber beliebig schmale Streifen ausblenden, sodass sich hier die charakteristischen Stellen im Spectrum auf eine Linie von der Breite des Spaltbildes reduciren. Während

1) Vgl. Winkelmann's Handbuch II, p. 416 und 417 aus dem Artikel über Spectralanalyse von H. Kayser.

also im Interferenzspectrum mehr oder weniger verwaschene Streifen einzustellen sind, hat man bei der Gittermethode statt dessen Linien.

Dieser Vorzug wird immer grösser, mit je engerem Spalt und schmalere Bolometerstreifen man arbeitet. Denn die Linien werden dann immer präziser definirt, die Interferenzbanden aber immer ungünstiger für die Messung. Hiermit hängt ein weiterer Umstand zusammen, welcher die Gittermethode der anderen überlegen macht.

Die Intensitätsvertheilung in den Interferenzbanden ist naturgemäss abhängig von der ursprünglichen Intensitätsvertheilung im unveränderten Energiespectrum, in welchem Interferenzen erzeugt werden. Auch bei der Gittermethode muss die Intensität in den ausgeblendeten Streifen hiervon abhängig sein. Aber, während wieder mit schmalen Spalte diese Abhängigkeit bei der Gittermethode mehr und mehr verschwindet, bleibt sie bei der Interferenzmethode bestehen, ja sie wird hier noch verhängnissvoller, da mit schmalen Spalte die Intensität abnimmt, und man mithin die Energiecurven nicht mehr so genau festlegen kann. Man darf nicht die höchsten und tiefsten Stellen des Interferenzenergiespectrums als charakteristische Punkte annehmen. Wie soll man aber dann verfahren? Rubens u. Snow wenden zuletzt ein eigenthümliches Verfahren an, aus dem recht ersichtlich ist, wie die charakteristischen Punkte von der Energievertheilung im ursprünglichen Spectrum abhängen. Sie ziehen tangirende Energiecurven aussen und innen. Wo diese die Interferenzcurve berühren, sollen die charakteristischen Punkte liegen. Die Beweisführung von Rubens ¹⁾ hierzu sagt allerdings, dass gewisse tangirende Energiecurven die Interferenzcurve in den richtigen Punkten berühren müssen; sie beweist aber nicht, dass die von ihm gezeichneten tangirenden Curven die richtigen sind. Es erscheint also hier eine Willkürlichkeit, die um so grösser ist, je breiter die Interferenzstreifen sind, und die daher rührt, dass die ursprüngliche Energiecurve nicht bestimmt, und die Abhängigkeit ²⁾ der Interferenzcurve von dieser Energie-

1) H. Rubens, Wied. Ann. 51. p. 392. 1894.

2) Hier ist natürlich nur die Abhängigkeit gemeint, dass die Stärke der Interferenzminima und -Maxima an jeder Stelle proportional der In-

curve experimentell nicht genügend untersucht ist. Aber selbst wenn dies geschehen wäre, könnte die Genauigkeit dieser Methode schwerlich mit derjenigen der Gittermethode concurriren und zwar um so weniger, je breiter die dargestellten Interferenzstreifen sind.

Dagegen erscheint ein Verfahren von Carvallo¹⁾ äusserst zweckmässig. Carvallo macht sich durch einen Kunstgriff von der Energievertheilung im ursprünglichen Spectrum unabhängig. Er benutzt einen Polarisationsapparat mit zwischen-geschalteter Quarzplatte zur Erzeugung der Interferenzstreifen. Der Analysator ist doppelbrechend. Dadurch entstehen zwei Spectren übereinander. In dem einen Spectrum liegen dort die Interferenzminima, wo in dem anderen die Maxima liegen. Diese Spectren fallen auf die zwei temperaturempfindlichen Theile einer differential angeordneten linearen Thermosäule. Die Einstellung geschieht auf Gleichheit der Intensität beider Spectren, d. h. auf den Ausschlag 0 des Thermoapparates. Es ist also erstens eine Nullmethode. Zweitens ist sie offenbar ganz unabhängig von der Energievertheilung in dem ursprünglichen Spectrum. Dies sind sicher wesentliche vervollkommnungen der Interferenzmethode. Doch absorbiren hierbei die Substanzen des interferenzerzeugenden Apparates

tensität der ursprünglichen Energiecurve ist. Eine andere Abhängigkeit, die sich in den Bestimmungen von Rubens u. Snow beim letzten Minimum der Steinsalz- und Fluoriteurve findet, ist natürlich ganz unzulässig. Hier geht das Minimum sogar zu negativen Galvanometerausschlägen herunter. Als vermuthlicher Grund ist angegeben, dass hier der andere Bolometerstreif durch Ebonit hindurch erwärmt sein könnte, da bei dieser Einstellung das Energiemaximum gerade auf die Stelle fiel, wo sich der andere Bolometerstreif durch Ebonit geschützt befand. Wenn dem so war, muss dies Minimum als ein höchst unsicheres bezeichnet werden, da es auch ebenso gut ein Maximum der Energie bedeuten könnte, die durch Ebonit hindurch auf den anderen Bolometerstreifen fiel. Bei Steinsalz beruhen auf diesem Minimum die Wellenlängenangaben von 5μ bis 8μ . Bei Fluorit konnte ich früher gegen die Bestimmung der längsten Wellen noch andere Einwände anführen. Es ist also auch aus dem hier behandelten Grunde auf die Angaben von Rubens und Snow bei diesen langen Wellen wohl nichts zu geben. Ebonit dürfte ferner nicht der richtige Schirm für ultraroth Strahlen sein. Meine Bolometer führen Metallbleche als Schirme.

1) Carvallo, Compt. rend. 116. p. 1189. 1893.

die längeren Wellen beträchtlich, sodass Carvallo nur bis $1,8\mu$ bei der Aichung eines Flussspathprismas gelangte.

Bei der Gittermethode sind die Wellenlängen unzweifelhaft defnirt, und man kann die Messung beliebig verfeinern, wenn man Spalt und Bolometerstreif schmäler macht. Der einzige Uebelstand, welcher dieser Methode anhaftet, ist der, dass die Gitterspectra sehr lichtschwach sind, und dass man demgemäss die Empfindlichkeit des Thermoapparates steigern muss, wenn man mit schmalem Bolometerstreif und Spalt bis zu langen Wellen vorzugehen wünscht. Langley selbst hat meist mit 1 mm breitem Bolometerstreif gearbeitet, eine Anordnung, welche doch noch verhältnissmässig breite Streifen in dem an sich nur sehr schwach dispergirten Steinsalzspectrum ergiebt, und bei der infolgedessen auch noch andere, von der Energievertheilung im ursprünglichen Spectrum herrührende Fehler möglich sind. Trotzdem muss diese Bestimmung von Langley aus dem Jahre 1885 als eine bisher wohl kaum erreichte, jedenfalls nicht übertroffene Leistung bezeichnet werden.

Auch Rubens hat, wie erwähnt, in neuester Zeit die Dispersion des Fluorites nach der Gittermethode bestimmt. Diese Bestimmung hat Werthe geliefert, welche im Gegensatz zu seinen Bestimmungen nach der Interferenzmethode gewiss nicht mehr erheblich unrichtig sein konnten. Aber es lassen sich doch manche Bedenken gegen die Exactheit dieser Bestimmungen geltend machen.

So erweitert Rubens bei den längeren Wellen seinen Prismenspalt beträchtlich, setzt sich dabei also Fehlern aus, von denen oben die Rede war. Ferner benutzt Rubens Gitter, welche aus parallel aufgespannten Drähten entstanden sind. Es ist bisher nicht bekannt, dass man nach solchem Verfahren brauchbare Gitter erhält, und eine Probe von der Leistungsfähigkeit dieser Gitter in den höheren zur Arbeit benutzten Ordnungen, etwa eine photographische Aufnahme von Linienspectren, hätte gewiss nicht schaden können. Allein dies ist kein Einwand prinzipieller Art, denn es kommt offenbar nur darauf an, mit dem Gitter eine bekannte Linie höherer, aber bekannter Ordnung in der Spaltebene des Prismenapparates scharf abzubilden, und das kann auch ein zu anderen Zwecken unbrauchbares Gitter leisten. Doch

schreibt Rubens, dass „die Farbenstreifen, deren Lage zur Bestimmung der Wellenlänge der ultrarothten Linie durch Oculareinstellung gemessen werden musste, bereits infolge der hohen Ordnungszahl der Spectren, denen sie angehörten, und in welchen sich die Fehler des Gitters in erhöhtem Maasse bemerkbar machten, begannen wesentlich unschärfer zu werden.“

Es ist das gerade kein gutes Zeugniß für die Rubens'schen Gitter, denn diese Farbenstreifen aus höheren Ordnungen, die im Prismenspectrum sichtbar werden, müssten immer schärfer werden, da die Dispersion der Spectra höherer Ordnungen, aus denen sie stammen, proportional der Ordnungszahl wächst.

Ein anderer, vielleicht schwererer Einwand ist der, dass Rubens nicht nur im Prismen- sondern auch im Gitter-Apparat Linsen und sogar Fluoritlinsen zur Abbildung verwendet. Rubens zieht, um die Unschärfe zu heben, den das Bolometer enthaltenden Tubus in einer Reihe von Fällen aus, wo die Wellenlänge $4,5\mu$ überstieg. Diese Beobachtungen sind also einem neuen von der Beschaffenheit dieses Tubus-auszuges abhängigen Fehler ausgesetzt; die Beobachtungen bei kleineren Wellen, als $4,5\mu$ aber den Fehlern, welche durch die Unschärfe des durch Linsen abgebildeten Spectrum entstehen. Durch diese Unschärfe und durch die vielleicht etwas geringe Dispersion seines Gitterspectrum werden die durchgemessenen Streifen breiter, als sie sein dürften.

Des Weiteren gibt Rubens die von Langley benutzte Methode der Wellenlängenbestimmung auf, indem er im allgemeinen nicht, wie Langley, bekannte Linien auf den Spalt projecirt, sondern eine beliebige Spectralpartie. Erst durch Messungen an den dabei im sichtbaren Theil erscheinenden Streifen wird die Wellenlänge des untersuchten ultrarothten Streifens abgeleitet. Ich glaube nicht, dass dies Verfahren Vortheile vor dem Langley'schen hat. Jedenfalls treten dabei Messungen mit erheblichen Ungenauigkeiten an die Stelle von einfach und sicher gegebenen Wellenlängen, beispielsweise der *D*-Linien. In dem von Rubens mitgetheilten Beispiele variiren die aus den einzelnen sichtbaren Streifen ermittelten Wellenlängen um $0,018\mu$. Dies Verfahren bringt weiter den Uebelstand mit sich, dass man schwer mehrmals dieselbe Stelle des Gitter-

spectrums auf den Spalt projiciren kann. Man begiebt sich also einer oder mehrerer Controlbestimmungen, die doch wohl bei so schwierigen Messungen erwünscht sein dürften. So konnte Rubens für den von ihm bei $5,70\mu$ angenommenen „beträchtlich grösseren Fehler“ keinen genügenden Grund auffinden. Eine Wiederholung der Messung hätte wohl in dieser Beziehung Aufklärung schaffen können.

Wir werden sehen, dass diese Bestimmungen von Rubens doch erheblich fehlerhafter sind, als Rubens meint, und dass die Langley'sche Methode richtig ausgeführt, erstens einer Genauigkeit fähig ist, wie sie sich nicht besser wünschen lässt, dass sie mit geeigneten Abänderungen zweitens zur Bestimmung von sehr langen Wellenlängen führt, die noch fast ebenso genau festzulegen sind, wie die kürzeren, und die jedenfalls viel genauer sind und viel weiter reichen, als die äussersten Wellen, die Rubens trotz des Vorsatzes, recht lange Wellen zu erreichen, nach der Interferenzmethode festzulegen gelang.

Die Methode meiner Messungen.

Ich habe mich, wie erwähnt, der zuerst von Langley für die Aichung eines Steinsalzprismas benutzten Methode bedient. Diese Methode ergiebt die Wellenlängen durch eine Coincidenzbestimmung ähnlicher Art, wie sie jetzt häufig zur Festlegung der Normalen bei photographischen Spectralmessungen im Gitterspectrum angewendet wird.

Es werde eine sichtbare Linie von der Wellenlänge λ und der Ordnung m auf den Spalt des Prismenapparates projicirt. Dann fallen zugleich mit ihr Linien auf den Spalt, deren Wellenlänge ist $(m/n)\lambda$, wo n alle ganzen Zahlen von 1 an durchläuft. Diese Linien erhalten durch das Prisma verschiedene Ablenkungen. Man erhält so eine Reihe von Streifen im Ultraroth, deren Wellenlänge man kennt, und deren Lage man mit dem Bolometer bestimmt. Die Methode ergiebt für die Wellenlänge, die zu einer bestimmten Stelle des Prismenspectrums gehört, eine Reihe erwünschter Controllen. Denn, wenn man so alle Ordnungen m und n für dasselbe λ durchmisst, so erhält man denselben Streifen mehrmals und zwar als eine Linie, die je aus einem Spectrum anderer Ordnung ausgeblendet ist. Z. B. erhält man die Linie $\varepsilon.\lambda$ immer dann, wenn m durch ε ohne Rest theilbar ist. Die Wellen-

länge 2λ kann man in allen Fällen wieder erhalten, wenn die Ordnungszahl m von λ eine gerade Zahl ist.

In der Praxis geht es nicht an, alle Streifen höherer Ordnung n zu durchmessen, da bei hohen Ordnungszahlen m des auf den Spalt projecirten λ die Streifen höherer Ordnung n einander immer näher rücken und zuletzt nicht mehr voneinander zu trennen sind, und weil zweitens diese Streifen höherer Ordnung n auch zu geringe Intensität besitzen. Aber die Streifen aus den 2 bis 4 ersten Ordnungen kann man immer bestimmen.

Damit ergibt sich dann ferner auch für die langen Wellen, die man als Streifen zweiter Ordnung nicht mehr bestimmen kann, eine sehr erwünschte, zuverlässige Controle. Die mit ihnen abgebildeten Streifen aus höherer Ordnung hat man vorher schon als Streifen der ersten, zweiten, oder einer anderen, niederen Ordnung bestimmt, resp. sie fallen in ein Gebiet, dessen Dispersion aus solchen früheren Bestimmungen schon bekannt ist. Man hat infolgedessen zwar für die längsten Wellen selber keine zweite unabhängige Controlbestimmung, wohl aber für diese mit ihnen zugleich abgebildeten kürzeren Wellen, und das ist nach den Gittergesetzen so gut wie eine Controle der langen Wellen selbst. Wir schliessen also dabei, dass wenn der Streif mit der Wellenlänge $m\lambda/2$ an einer bestimmten, mit anderen unabhängigen Messungen übereinstimmenden Stelle liegt, dass dann der Streif von der Wellenlänge $m\lambda/1$ an der bestimmten, bolometrisch gefundenen Stelle liegen muss. Dieser Schluss ist natürlich nur dann berechtigt, wenn das Gitter keine „Geister“ oder sonstigen Unregelmässigkeiten hat, d. h. wenn nach der Stelle der Wellenlänge λ erster Ordnung ausser den berechneten Wellenlängen kein Licht anderer Wellenlänge vom Gitter gelangt. Hiervon muss man sich selbstverständlich überzeugen. Erfüllt das Gitter diese Bedingung nicht, so dürfte es jedenfalls oft schwierig sein, über die richtige Wellenlänge der Streifen zu entscheiden. Das von mir benutzte Gitter war von solchen Unregelmässigkeiten soweit frei, dass es nur die berechneten Streifen ergab. Nur in einem einzigen Falle habe ich einen falschen Streifen erhalten, dessen Intensität ca. $1/50$ derjenigen der richtigen, nächstgelegenen war, sodass er sich dadurch sofort als nicht zu ihnen gehörig kennzeichnete.

Die Apparate und die Anordnung.

Die Anordnung des Prismenapparates war genau dieselbe, wie bei meinen Arbeiten über die Emission der Gase.¹⁾ Ich hebe aus der früher gegebenen Beschreibung hier nochmals das Folgende hervor: Es sind silberne Hohlspiegel benutzt statt Linsen, eine Anordnung, welche allein eine befriedigende Schärfe im Ultraroth ergibt. Der exponirte Bolometerstreifen bestand aus einem einseitig berussten Platinstreifchen von 7 mm Länge, 0,25 mm Breite und $\frac{1}{3000}$ mm Dicke und 8 Ohm Widerstand. Er hat sicher nach 2" langer Bestrahlung seine Temperaturänderung völlig erreicht. Der erste Ausschlag des Galvanometers wird bestimmt. Dieser ist bei der gewöhnlich benutzten theoretischen Empfindlichkeit von ca. $1 \cdot 10^{-5}^{\circ} \text{C.}$ pro 1 mm Ausschlag nach 5—6" beendet. Ich lege auf diese schnelle Ablesung grossen Werth, denn sie ermöglicht trotz der hohen Empfindlichkeit bei 3 Ausschlägen eine Genauigkeit von 0,1—0,2 mm, sodass also mit Sicherheit Temperaturänderungen von 1 bis 2 Milliontel Celsiusgrade nachweisbar waren. Es richtet sich natürlich sehr nach den äusseren Umständen, wie weit man im gegebenen Falle mit der Genauigkeit kommt. Wegen der ausserordentlichen Störungen, denen mein Beobachtungszimmer am Tage ausgesetzt ist, und die dann im allgemeinen *cet. par.* nur eine Genauigkeit von ca. 0,5 mm zu erreichen gestatten, habe ich alle Messungen, bei denen der Maximalausschlag nur 5 mm oder weniger betrug, nur Nachts gemacht. Die längsten von mir bestimmten Wellenlängen repräsentiren so ein gutes Stück nächtlicher Arbeit; denn die Arbeit mancher Nacht musste noch verworfen werden. Der Maximalausschlag bei der längsten Wellenlänge entsprach einer Temperaturerhöhung der Bolometerstreifen von etwa $\frac{1}{100000}^{\circ} \text{C.}$ Zu beiden Seiten fiel die Energie auf $\frac{1}{10}$ dieses Betrages herab. Man wird die Schwierigkeiten der Messung beurtheilen, wenn man bedenkt, dass dies messend verfolgt werden musste.

Auf den Gitterapparat ist es nöthig, etwas genauer einzugehen. Das Gitter ist ein Rowland'sches Concavgitter mit 142,1 Strichen pro Millimeter und einer Breite der getheilten

1) F. Paschen, Wied. Ann. 50. p. 409. 1893; 51. p. 1. 1894; 52. p. 209. 1894.

Fläche von 132 mm. Die Länge der Furchen beträgt 8 mm. Der Krümmungsradius der concaven Fläche beträgt 1,753 m. Dies Gitter ist das von Langley in seiner Dispersionsarbeit¹⁾ mit Nr. 2 bezeichnete. Aber es ist, wie mir Hr. Keeler schreibt, von Langley nicht benutzt. Es ist also wahrscheinlich nicht so gut, wie diejenigen, mit welchen Langley gearbeitet hat. Aeusserlich sind einige Theilungsfehler sichtbar, Stellen, wo der Diamant in anderer Weise geritzt hat. Entsprechend finden sich im Spectrum einige „Geister“. Aber das Gitter muss bekanntlich schon ein Gutes sein, wenn es „Geister“ zeigen kann.

Langley hat in seiner Arbeit das Gitter in der Rowland'schen Aufstellung benutzt, d. h. Gitter, Spalt und Bild auf einem Kreisbogen justirt, dessen Durchmesser gleich dem Krümmungsradius des Gitters ist, und das Bild in Richtung der Gitternormalen entworfen.

Allein es ist sofort klar, dass dies wegen der im Verhältniss zur Dispersion des Prismenspectrum sehr grossen Dispersion des erzeugten Gitterspectrum nicht die günstigste Anordnung ist. Wenn, wie bei Langley und mir, im Prismenspectrum eine Linie die Breite des Spaltes hat, ist die Anordnung offenbar dann am günstigsten, wenn in dem benutzten Gitterspectrum die Dispersion ebenso gross ist, wie für dieselbe Spectralpartie im Prismenspectrum. Eine kleinere Dispersion des Gitterspectrum ist ungünstig, weil die Streifen im Prismenspectrum dann die Breite einer Linie überschreiten. Eine grössere Dispersion ist zwar zulässig, aber wieder ungünstig, weil die Intensität dann unnöthig schwach wird.

Hätte ich das Gitter in der Rowland'schen Anordnung aufgestellt²⁾, so wäre die Dispersion des auf den Spalt projecirten Gitterspectrum bis 50 mal grösser gewesen, als im Prismenspectrum. Um geringere Dispersion zu erzeugen, habe ich die vom Gitter kommenden Strahlen durch einen silbernen Hohlspiegel gleicher Brennweite, wie die Hohlspiegel im Prismenapparat, auf den Spalt projecirt. Um dann weiter den Spalt nicht zu weit vom Gitter fortsetzen und ihn dort übermässig

1) S. P. Langley, Ann. de Chim. et de Phys. (VI.) 9. p. 484. 1886.

2) Im Anfange machte ich Messungen bei solcher Anordnung.

breit machen zu müssen, habe ich auch die vom Spalt kommende Strahlung durch einen silbernen Hohlspiegel dem Gitter zugesandt. Dieser Hohlspiegel ward seinem Spalt soweit genähert, dass das Licht der zur Messung benutzten Spectralpartie das Gitter als paralleles Strahlenbündel verliess und demnach im Focus des ersterwähnten Hohlspiegels scharf abgebildet wurde. Hier befand sich dann der Spalt des Prismenapparates. Diese ganze Anordnung findet sich Fig. 1 skizzirt 1. der Prismenapparat mit dem Spalt s_1 , dem Prisma P , den Hohlspiegeln S_1 und S_2 und dem Bolometer B . 2. Die Gitteranordnung mit dem Spalt s_2 , dem Gitter G und den Hohlspiegeln Σ_1 , Σ_2 . Der Strahlengang des von der Energiequelle E kommenden Lichtes ist eingezeichnet.

Die Dispersion des so erzeugten Gitterspectrums betrug immer noch bis 10 mal soviel als die im Prismenspectrum. Um sie noch mehr abzuschwächen, wurde schliesslich der Spalt s_2 des Gitterapparates soviel erweitert, dass die zur Geltung kommende Dispersion nur bis ca. 3 mal so gross war, als im Prismenspectrum. Man überzeugte sich durch sorgfältige Messungen, dass die ausgeblendeten Streifen dann noch ebenso schmal waren, wie bei 50 mal grösserer Dispersion, d. h. etwa die 2- bis 3-fache Breite des Bolometerstreifens hatten. Um die Genauigkeit der optischen Einstellung nicht zu beeinträchtigen, liess der Gitterspalt sich bilateral erweitern. Man brachte bei engem Gitterspalt die feine Linie zur genauen Coincidenz mit dem Prismenspalt und erweiterte dann zur Messung den Gitterspalt, soweit es nöthig war. Wieder constatirte man durch eingehende Messungen, dass die Lage der Maxima der ausgeblendeten Streifen unabhängig von der Weite des Gitterspaltes war. Der Spalt s_1 des Prismenapparates ist niemals verbreitert, sondern hatte immer die Breite des Bolometerstreifens. Ich habe geglaubt, mich lieber mit geringerer Intensität begnügen zu sollen.

Mit dieser Anordnung, die ich für sehr wesentlich zum Gelingen der Arbeit ansehe, sind die meisten meiner Messungen gemacht.

Die Messung bestand nun einfach darin, dass z. B. die D -Linien 13. Ordnung auf den Spalt s_1 projicirt wurden. Man konnte diese Linien im dunklen Zimmer selbst in 20. Ordnung

noch sehen und scharf auf den Spalt bringen, wenn man zu ihrer Erzeugung Kochsalz in einem Leuchtgas-Sauerstoff-Gebläse verdampfte. Aisdann ersetzte man die Natriumflamme durch eine an ultrarothten Strahlen sehr reiche Energiequelle und bestimmte die Spectrometerablenkungen, für welche die abgelenkten ultrarothten Streifen das Maximum der Intensität zeigten.

Bezüglich der hierzu geeigneten Energiequellen habe ich mich viel bemüht. Der Gasmotor unseres Instituts ist nicht im Stande, die Dynamomaschine so zu treiben, dass eine Bogenlampe *constant brennt*. Daher musste ich von der Benutzung dieser bei Weitem intensivsten Energiequelle absehen, welche Langley bekanntlich so gute Dienste geleistet hatte.

Viele und mannigfach varriirte Versuche über die von festen Körpern ausgesandten Spectren haben mich Energiequellen kennen gelehrt, welche die bisher üblichen (Zirkonbrenner, glühendes Platin etc.) ganz erheblich an Energie im Ultraroth übertreffen. Kohle, zur hellen Rothgluth erhitzt, hat bei 5μ schon soviel, oder mehr Energie, als hellweissglühendes Platin, bei längeren Wellen aber sicher noch mehr. Ich habe mir daher eine Glühlampe gebaut, die einen 5 mm breiten Kohlestreifen und zum Durchlassen der ultrarothten Strahlen ein Fluoritfenster enthielt. Für die Beschaffung der Kohlebänder bin ich der Firma Siemens & Halske zu grossem Danke verpflichtet. Erhitzte ich dies Kohleband zur Weissgluth, so kam die Energie dieser Glühlampe im Ultraroth derjenigen der Bogenlampe fast gleich. Allein diese Glühlampe hatte für meine Zwecke einen grossen Nachtheil. Um die Kittung des Fluoritfensters dicht zu halten, musste dies Fenster ca. 10 cm weit von dem Kohlestreifen entfernt angebracht werden. Es war vor eine an die Kugel der Glühlampe geblasene Röhre gekittet. Infolgedessen war es nicht möglich, das glühende Kohleband nahe genug vor den Spalt zu bringen, sodass nur ein sehr schmales Strahlenbündel zur Messung dienen konnte.

Inzwischen hatte ich gesehen, dass Oxydoberflächen eine ausserordentliche Energie im Ultraroth entwickeln. In dieser Beziehung zeichnet sich besonders das Oxyd des Eisens aus (Fe_3O_4 resp. Fe_2O_3). Die Energie im Ultraroth, die ein solches

Oxyd ausstrahlt, kommt derjenigen der Kohle sehr nahe und übertrifft diejenige des Platins gleicher Temperatur bei langen Wellen um das 10- bis 20fache.

Bekanntlich hat Jacques eine Experimentaluntersuchung über die von verschiedenen Körperoberflächen ausgesandten Energiespectren veröffentlicht. Doch kommt in seinen Zahlen und Curven das erwähnte merkwürdige Verhalten garnicht zum Ausdruck.

Nach meinen Versuchen ergab sich als geeignetste Energiequelle ein mit Eisenoxyd überzogenes Platinstreifchen, welches durch einen constanten Accumulatorenstrom erhitzt wird. Es wird hergestellt, indem man ein Platinstreifchen von $\frac{1}{100}$ mm Dicke mit einer wässerigen Lösung von Eisenvitriol, schwefelsaurem Eisenoxyd oder Eisenchlorid bestreicht und durch allmähliche Steigerung der Temperatur das Wasser und die Säure verflüchtigt. Man trägt die Schichten dünn auf und wiederholt die Manipulation, bis die Schicht genügend dick ist. Dies Oxyd haftet ausserordentlich fest am Platin und verträgt die höchste Weissgluth. Es verwandelt sich bei langem Gelbglühen allmählich in eine feinkörnige krystallinische Modification, die aber nicht unwirksamer scheint, sodass die Constanz der ausgesandten Strahlung eine befriedigende ist, wenn man den glühenden Platinstreif durch ein Gehäuse von Pappe vor unregelmässigen Luftströmungen schützt.¹⁾

Die beschriebene Energiequelle ist sehr wesentlich zum Gelingen meiner Arbeit gewesen. Ohne sie wäre ich nicht

1) Schon die Stärke der z. B. zum Rothglühen nöthigen Stromenergie zeigt das hier benutzte sehr merkwürdige Verhalten dieses Oxydes. War der Platinstreif blank, so brauchte er ca. 10mal weniger Stromenergie (Volt \times Amp.), als wenn er mit Oxyd bedeckt zur gleichen Rothgluth erhitzt werden sollte. Aehnlich verhält sich berusstes Platin zu blankem Platin. Ich will nicht unterlassen, darauf hinzuweisen, dass aus diesem Grunde unsere Glühlampen mit Kohlenfäden sehr unzweckmässig sind. Platinirte ich eins der Kohlebänder in der oben beschriebenen Glühlampe, so brauchte die Glühlampe nunmehr ca. $\frac{1}{10}$ der Energie, um zur gleichen Helligkeit erhitzt zu werden, als wenn die Kohle nicht platinirt war. Man würde also von Glühlampen mit platinirten Kohlenfäden sofort 10mal mehr mit denselben Kosten brennen können. Allein das Platin auf der Kohleoberfläche verschwand in meinem Versuche bald durch Zerstäubung, sodass diese Sache so noch nicht practisch verwertbar ist.

zu so langen Wellen gelangt. Ausser ihr sind noch zu einzelnen Messungen benutzt: die oben beschriebene Glühlampe mit dem Fluoritfenster, berusste und blanke Platinbleche, die durch den Accumulatorenstrom erhitzt wurden, ein Zirkonbrenner und die electrische Bogenlampe, die mit ca. 20 Amp. brannte. Ausser der Bogenlampe werden sie alle durch das mit Eisen-oxyd bedeckte hellgelb oder weissglühende Platinstreifchen an Energie im Ultraroth übertroffen.

Fehlerquellen.

Es ist aus ocularen Messungen im Spectrum bekannt, dass man das Fadenkreuz immer in gleicher Weise mit der Linie zusammenfallen lassen muss, z. B. immer die Linie halbiren etc. Nun ist der Nullpunkt bei meinen früheren Messungen, die Spectrometereinstellung für die *D*-Linien, immer durch eine oculare Einstellung festgelegt, während die Lage der ultrarothern Streifen durch eine Intensitätsmessung ermittelt wird. Es ist das eine Ungleichmässigkeit bei diesen zwei Einstellungen die zu erheblichen Fehlern führen kann, sobald die Breite des Bolometerstreifen gross ist, und man die Einstellung noch bis auf Bruchtheile der scheinbaren Bolometerstreifenbreite sichern will. Denn wenn man auch das Bild des Spaltes ocular möglichst mit dem Bolometerstreifen zur Deckung bringt, so ist doch nicht gesagt, dass der Streif dann auch durch diese Linie am meisten erwärmt wird. Von dieser letzten Einstellung muss man aber ausgehen. W. H. Julius, K. Ångström, sowie ich selbst, haben immer die oculare Einstellung der *D*-Linien als Nullpunkt benutzt, trotzdem in den betreffenden Arbeiten die Spectrometerablenkungen oft bis zu $\frac{1}{20}$ der scheinbaren Breite des Bolometerstreifens in Minuten angegeben wurden. Ein Fehler aus dieser Quelle fälscht die in Spectrometerablenkungen angegebene Spectralstelle natürlich nur um einen constanten Betrag; geht man aber zu Wellenlängen über, so entstehen mit der Dispersion variable Fehler. Diesen Punkt habe ich in verschiedener Weise untersucht.

Zunächst suchte ich die Spectrometereinstellung für die *D*-Linien bolometrisch zu bestimmen. Es ist mir aber trotz einer grossen Zahl von Versuchen nicht gelungen, eine befriedigende Bestimmung hierfür zu erhalten, da die Natronflamme nicht so lange Zeit constant genug zu halten war, wie

die bolometrische Messung erfordert. Aus diesen Versuchen konnte ich nur ersehen, dass bei meinem Apparate zwischen der ocularen und bolometrischen Einstellung eine Differenz von über 1' vorhanden war.

Auf folgendem Wege beseitigte ich in exacter Weise diese Ungleichmässigkeit. Erst bestimmte man bei abgenommenem Prisma die Energiecurve, welche dem unabgelenkten Spaltbilde entspricht. Dann justirte man das Prisma ins Minimum und legte die Energiecurve des abgelenkten ultrarothten Streifens fest. Rechnete man dann von Maximum zu Maximum dieser Energiecurven, so hatte man die Gleichartigkeit der Einstellung gewahrt und erhielt die richtige Minimalablenkung. Ebenso ist Langley bei seinen Bestimmungen verfahren.

Eine zweite Fehlerquelle, die ebenfalls mit der Breite des Spaltes zunehmen muss, besteht darin, dass die aus dem Gitterspectrum ausgeblendeten Streifen nicht Linien, sondern Spectralpartien beträchtlicher Breite sind. Ist die Energievertheilung innerhalb einer solchen Spectralpartie nicht gleichförmig, und das ist ja der gewöhnliche Fall, so darf man in dem bolometrisch durchgemessenen Spectralstreifen nicht den höchsten Punkt als charakteristischen ansehen, sondern einen Punkt der erst mit Berücksichtigung des Intensitätsverlaufes an dieser Stelle sowohl im Gitter — wie im Prismenspectrum durch complicirte Versuche und Tangentenconstructions gefunden werden kann.

Auch diese Fehlerquelle konnte ich auf Grund meiner Kenntniss der Spectra verschiedener Körperoberflächen experimentell behandeln. Bei der Minimalablenkung $30^{\circ} 38'$ steigt die prismatische Energiecurve des gelb- oder weissglühenden Platins nach kurzen Wellen ausserordentlich steil an und erreicht bei etwas kürzeren Wellen (Minimalablenkung $30^{\circ} 50'$ bis 31°) ihr Maximum. Dagegen hat die Energiecurve des berussten Platinstreifens, den man nur so hoch (ca. 450°) erhitzt, dass der Russ sicher nicht abbrennt, ihr Maximum bereits bei längeren Wellen (Minimalablenkung $30^{\circ} 10'$ bis $30^{\circ} 20'$) erreicht und fällt bei $30^{\circ} 38'$ bereits steil nach kurzen Wellen ab. Dieser Abfall ist fast so jäh, wie der Anstieg der bezeichneten Platincurve an derselben Stelle.

Andererseits ist es nun sehr einfach, denselben Platinstreif erst berusst als Energiequelle für eine Wellenlängenbestimmung an dieser Stelle anzuwenden, und dann, ohne an seiner Stellung oder sonst an der Anordnung das Geringste zu ändern, durch einen starken Strom den Russ von seiner Oberfläche fortzubrennen und ihn weissglühend zum zweiten Male als Energiequelle zu benutzen. Bei der Minimalablenkung $30^{\circ} 38'$ liegt nun der Streif, welcher der vierfachen Wellenlänge der *D*-Linien entspricht. Für diese Spectralstelle genügen die angeführten Energiecurven, um das Maximum dieses Streifens bis auf 0,1 Minute genau festzulegen, d. h. die Differenz der Maxima der zwei Streifen, die mit berusstem und blanken Platin erhalten werden, lässt sich in der beschriebenen Weise mit einer Genauigkeit von 0,1' ermitteln. Die so gewonnenen Curven werden unten mitgetheilt.

Ferner hätte ein Fehler aus solcher Ursache, wenn er vorhanden wäre, sich offenbaren müssen, wenn man die Spaltbreite des Gitterapparates variierte. Ich habe mich für verschiedene Spectralstellen überzeugt, dass die Lage der Streifenmaxima unabhängig von der Breite des Gitterspaltes war. In dem folgenden Beispiele findet sich neben der mit breiterem Spalt erhaltenen Energiecurve eine andere, bei der weiter nichts geändert wurde, als dass der Gitterspalt ca. dreimal schmaler genommen ward.

Messungen zur Ermittlung des Einflusses der Energievertheilung im ursprünglichen Spectrum auf die Lage der Streifenmaxima. Wellenlänge $\lambda = 0,5893 \mu = 2,3573 \mu$.

Minimal- ablenkung	breiter Spalt Russ ca. 450°C .		schmäler Spalt Platin weissglühend
	Curve 1	Curve 2	Curve 3
$30^{\circ} 33,9'$	16,2	320,8	115,7
34,9	20,0	439,1	177,9
35,9	23,6	531,5	203,3
36,9	27,9	619,9	260,6
37,9	28,7	655,8	277,5
38,9	28,5	641,2	273,5
39,9	27,6	586,1	246,7
40,9	21,4	496,7	217,4
41,9	17,8	388,1	187,1
42,9	11,7	320,4	122,3
Maxima:	$38,2'$	$38,2'$	$38,2'$

Diese drei Energiecurven finden sich auf Fig. 2 gezeichnet als Curve 1, 2, 3. Die Ordinaten der Curven 2 und 3 sind dabei aber vier- resp. zweimal verkleinert. Auch ist an der Russcurve 1 und der Platincurve 2 oben ein Strich, der den Verlauf der prismatischen Energiequelle des Russes von 450° und des weissglühenden Platins an dieser Spectralstelle skizzirt. Die Maxima aller drei Streifen liegen durchaus an gleicher Stelle. Es ist mithin zu schliessen, dass die Spaltbreiten für meine Versuche gering genug waren, dass die Streifen sich als wirkliche Linien verhielten.

Messungen.

Ich theile eine Beobachtungsreihe im Folgenden ganz ausführlich mit. Es mag dazu eine Messung dienen, bei der die D -Linien der 13. Ordnung auf den Spalt des Prismenapparates projectirt wurden. Es gelangen mit ihnen dann die folgenden Wellenlängen im Prismenspectrum zur Abbildung:

$$\frac{13}{1} \lambda_D, \quad \frac{13}{2} \lambda_D, \quad \frac{13}{3} \lambda_D, \quad \frac{13}{4} \lambda_D \text{ etc.}$$

wo λ_D die Wellenlänge der D -Linien, also $0,5893 \mu$ bedeutet. Die vier angeführten Streifen grösster Wellenlänge habe ich bestimmt. Die erhaltenen Curven folgen hierunter. Die Curven sind an verschiedenen Tagen erhalten. Die Minimalablenkungen sind immer von dem Maximum der Energiecurve des unabgelenkten Spaltbildes an gezählt.

Messung am 7. Mai Abends.

$$\text{Wellenlänge } \frac{13}{1} 0,5893 = 7,6612 \mu.$$

Minimal- ablenkung	hin Ausschlag		zurück Ausschlag		Gesamt- mittel
	einzelne	Mittel	einzelne	Mittel	
$25^\circ 12,7'$	2	1,1			1,1
	0,9				
	0,3				
14,7	1,6	1,8	2,2	1,4	1,6
	1,6		1,2		
	2,1		0,9		
16,7	3,1	2,8	2,0	2,0	2,4
	2,7		1,8		
	2,5		2,1		

Minimal- ablenkung	hin Ausschlag		zurück Ausschlag		Gesamt- mittel
	einzelne	Mittel	einzelne	Mittel	
25° 18,7'	4,7 5,0 4,8 6,4	4,8	4,7 4,1 3,8 4,8	4,2	4,5
20,7	6,5 6,5 7,0	6,5	5,5 5,4 7,5	5,2	5,9
22,7	7,5 7,5 7,1	7,4	6,8 6,9 7,4	7,1	7,3
24,7	7,7 7,7 5,7	7,3	7,7 6,7 7,1	7,1	7,2
26,7	6,3 6,8 4,9	6,3	5,7 5,5 4,7	6,1	6,2
28,7	5,6 4,6 3,0	5,0	3,8 4,7 4,0	4,4	4,7
30,7	3,4 3,6 2,6	3,3	4,1 3,8 2,4	4,0	3,7
32,7	2,4 2,7 1,4	2,6	3,5 1,7	2,5	2,6
34,7	2,1 0,9	1,5			1,5

Temperatur im Anfang 16,2° C., Ende 16,6° C. (in der Nähe des Prismas).
Energienmaximum bei 25° 24,0'.

Wellenlänge $\frac{13}{2}$ 0,5893 μ = 3,8306 μ .

Minimalablenkung	29° 41,7'	42,7	43,7	44,7	45,7	46,7	47,7	48,7
Ausschlag	einzelne	44,5	54,6	61,0	62,9	61,9	56,6	48,1
	Mittel	44,0	54,4	60,2	62,7	62,2	56,9	48,4
		44,3	54,5	60,6	62,8	61,1	56,8	48,3

Temperatur am Anfang 16,0° C., am Ende 16,2° C.

Das Energienmaximum liegt bei 29° 44,9'.

Messung am 30. April. Wellenlänge $\frac{13}{8}$ 0,5893 μ = 2,5537 μ .

Minimalablenkung	30° 25,8'	27,8	29,8	31,8	33,8	35,8	37,8	39,8
Ausschlag	einzelne	8,1	17,7	31,2	36,7	37,0	28,4	18,6
		9,0	16,6	30,6	36,5	34,3	27,0	18,7
	Mittel	8,6	17,0	30,9	36,6	35,7	27,7	18,7

Temperatur am Anfang 18,6° C., Ende 18,7° C.

Energienmaximum bei 30° 32,2'.

Messung am 23. April. Wellenlänge $\frac{13}{4} 0,5893 \mu = 1,9153 \mu$.

Minimal- ablenkung	Aussschläge		Minimal- ablenkung	Aussschläge	
	einzelne	Mittel		einzelne	Mittel
30° 44,3'	16,6	15,9	30° 50,3	33,4	33,5
	15,1			33,5	
	21,0			31,6	
45,3	21,7	21,4	51,3	31,4	31,5
	26,9	27,2		26,5	26,5
46,3	27,5		52,3	26,5	
	31,0			21,9	
47,3	31,6	31,3	53,3	21,8	21,9
	34,5	34,7		16,9	17,4
48,3	34,9		54,3	17,8	
	35,4				
49,3	34,4	34,9			

Temperatur am Anfang 16,6° C., am Ende 17,0° C.

Energiemaximum bei 30° 49,2'.

Diese Streifen finden sich Fig. 2 graphisch aufgetragen. Ebendort gebe ich eine Reihe der von mir zur Messung benutzten Streifen wieder, und zwar hauptsächlich diejenigen bei langen Wellen, aus denen man ein Bild von den Curven erhält, welche hier zur Ermittlung der Minimalablenkungen dienten. Unter dem Maximum jeder Curve steht der Quotient m/n der Ordnungszahlen. Die eine von Rubens wiedergegebene Curve habe ich ebenfalls zum Vergleich mit meinen Curven mit eingetragen. Sie bezieht sich auf die gleiche scheinbare Breite des Bolometerstreifen.

Solcher Curven wurden nun für jede Wellenlänge eine ganze Reihe beobachtet. In der folgenden Zusammenstellung gebe ich die Resultate dieser Beobachtungen für fünf Wellenlängen an. Nämlich für die Wellenlängen

$$\frac{13}{1} \lambda_D, \quad \frac{13}{2} \lambda_D, \quad \frac{13}{3} \lambda_D, \quad \frac{13}{4} \lambda_D$$

und für diejenige $8/1 \lambda_D$, für welche die meisten Beobachtungen gemacht sind. Man erhält hierdurch ein Bild von der Genauigkeit der Endwerthe. In der ersten Spalte steht das Verhältniss m/n der Ordnungszahlen, in der zweiten die Minimalablenkung, in der dritten der maximale Galvanometeraussschlag bei der betreffenden Messung, in der vierten die benutzte Wärmequelle, in der fünften die Temperatur in der Nähe des Prismas in der sechsten das Datum der Messung.

Wellenlänge $\frac{13}{1} \cdot 0,5893 \mu = 7,6612 \mu$.

$\frac{m}{n}$	Minimal- ablenkung	Ausschlag	Wärmequelle	Temperatur ° C.	Datum
13	25° 26,1'	3,6	Platin	17,5	15. 4
1	27,2	3,7	mit	17,6	22. 4
	24,1	10,1	Eisenoxyd	19,0	30. 4
	24,3	9,3		16,8	6. 5
	24,3	8,7		16,9	7. 5
	24,0	7,3		16,4	7. 5
	25,6	8,8		16,2	9. 5
	25,5	6,8		17,0	9. 5
	26,5	11,0		17,6	10. 5
	26,3	8,5		17,4	11. 5
	26,0	7,5		20,2	17. 5

Mittel 25° 25,43' ± 0,22

Mittel 17,5° C.

Wellenlänge $\frac{13}{2} \cdot 0,5893 \mu = 3,8306 \mu$.

13	29° 45,1'	16,2	Platin	18,0	15. 4
2	44,3	19,7	mit	18,3	21. 4
	44,9	16,6	Eisenoxyd	17,0	22. 4
	45,3	21,8		16,5	23. 4
	45,6	85,9		18,3	30. 4
	45,0	84,9		16,5	6. 5
	45,1	70,2		16,5	7. 5
	44,9	62,8		16,1	7. 5
	44,9	77,5		15,8	9. 5
	44,4	52,4		17,0	9. 5
	44,8	86,6		17,3	11. 5
	44,8	53,8		17,3	11. 5

Mittel 29° 44,93 ± 0,068

Mittel 17,05° C.

Wellenlänge $\frac{13}{3} \cdot 0,5893 \mu = 2,5537 \mu$.

13	30° 31,9'	25,1	Platin	18,1	15. 4
3	32,0	33,3	mit	17,3	22. 4
	32,0	34,4	Eisenoxyd	16,7	23. 4
	32,2	36,6		18,7	30. 4
	32,7	31,4		20,5	17. 5

Mittel 30° 32,16' ± 0,097

Mittel 18,5° C.

Wellenlänge $\frac{13}{4} \cdot 0,5893 \mu = 1,9153 \mu$.

13	30° 48,82'	16	Platin	18,2	15. 4
4	49,2	32,6	mit	17,5	22. 4
	49,2	34,9	Eisenoxyd	16,9	23. 4

Mittel 30° 49,07' ± 0,085

Mittel 17,5° C.

$$\text{Wellenlänge } \frac{8}{1} \cdot 0,5893 \mu = 4,7146 \mu.$$

$\frac{m}{n}$	Minimal- ablenkung	Ausschlag	Wärmequelle	Temperatur ° C.	Datum
$\frac{8}{1}$	29° 2,4'	30	Pt m. Fe.	—	7. 4
$\frac{1}{1}$	2,7	23		—	2. 4
	2,1	29		17,7	17. 4
$\frac{16}{2}$	2,9	17,3		18,8	29. 4
$\frac{8}{1}$	2,6	165		21,4	17. 5
$\frac{1}{1}$	3,1	78		21,4	17. 5
$\frac{16}{2}$	2,6	41,2		17,5	17. 5
$\frac{1}{2}$	2,9	34		17,4	11. 5
	1,8	50,2		18,5	11. 5
	3,0	105	Bogenlampe	18,8	12. 5
	2,3	46,4	Pt m. Fe	17,4	12. 5
	1,4	46,6		17,2	13. 5
	0,8	42,8		18,0	14. 5
	2,4	59,4		17,4	15. 5
	2,6	48,8		19,3	15. 5
$\frac{8}{1}$	2,4	90,0		21,1	18. 5
$\frac{1}{1}$	3,0	94,0		21,5	18. 5
	2,6	93,0		21,8	18. 5
	2,7	155		21,5	18. 5
	3,1	87		21,5	18. 5
	2,9	68		20,6	19. 5
Mittel 29° 2,49 ± 0,084				Mittel 19,3° C.	

Resultate.

Die folgende Tabelle enthält die Endresultate meiner Bestimmungen. In der ersten Spalte stehen die Wellenlängen in μ , in der zweiten die Mittelwerthe der beobachteten Minimalablenkungen, in der dritten die wahrscheinlichen Fehler dieser Minimalablenkungen, in der vierten die Brechungsindices, welche aus den Minimalablenkungen und dem brechenden Winkel $\varphi = 59^\circ 59' 59''$ des Fluoritprismas berechnet werden. In der fünften Spalte findet man die wahrscheinlichen Fehler dieser Brechungsindices in Einheiten der fünften Decimalen, in der sechsten Spalte stehen die Spectralbezirke in μ , welche an der betreffenden Spectralstelle den wahrscheinlichen Fehlern der Brechungsexponenten entsprechen, in der siebenten Spalte findet sich die mittlere Temperatur in der Nähe des Prismas, in der achten ist die Zahl Messungsreihen angegeben, aus denen das Resultat gefolgert ist.

Wellenl. μ	Minimalabl. δ	w. F. von δ	Bre- chungs- exponent n	w. F. von n Einh. d. 5. Dec.	w. F. von μ entspr. dem w. F. von n	Temp.	Anz. Mes- sungen
0,8840	31° 16' 26,4"	$\pm 10,8''$	1,42996	3,8	0,0041	19,6	5
1,1786	31 6 43,8	9,6	1,42799	3,4	0,0059	19,4	10
1,3751	31 1 52,2	12	1,42699	4,2	0,0083	19,4	2
1,4733	30 59 35,4	9	1,42653	3,1	0,0074	18,0	3
1,5715	30 57 22,2	8,4	1,42607	2,9	0,0070	20,1	4
1,6206	30 56 37,2	3,6	1,42592	1,3	0,0026	17,8	4
1,7680	30 52 56,4	2,4	1,42517	0,8	0,0016	18,1	6
1,9153	30 49 4,2	5,1	1,42438	1,8	0,0034	17,5	3
1,9644	30 47 46,2	6	1,42412	2,1	0,0040	17,9	3
2,0626	30 45 23,4	11,4	1,42363	4,0	0,0075	18,4	4
2,1608	30 43 9,6	7,8	1,42317	1,8	0,0051	17,6	9
2,2100	30 42 9,6	1,98	1,42297	0,7	0,0011	18,0	4
2,3573	30 37 49,8	7,8	1,42208	2,7	0,0046	19,0	13
2,5537	30 32 9,6	5,8	1,42092	2,0	0,0035	18,5	5
2,6519	30 28 25,2	4,26	1,42015	1,5	0,0022	19,0	6
2,7502	30 26 9,6	8,4	1,41969	2,9	0,0044	18,0	5
2,9466	30 19 0	5,34	1,41823	1,9	0,0027	18,5	10
3,1430	30 13 14,4	12	1,41704	4,2	0,0057	18,8	1
3,2413	30 8 33	9	1,41608	3,2	0,0040	17,7	7
3,5359	29 57 21,6	3,36	1,41378	1,2	0,0013	17,1	9
3,8306	29 44 55,8	4,08	1,41122	1,4	0,0016	17,1	12
4,1252	29 31 47,4	7,2	1,40850	2,5	0,0027	17,3	18
4,4199	29 17 40,8	4,26	1,40559	1,5	0,0017	17,9	10
4,7146	29 2 29,4	5,04	1,40244	1,8	0,0016	19,4	21
5,0092	28 46 2,4	12	1,39902	4,2	0,0035	19,8	1
5,3039	28 28 15	12,6	1,39532	4,4	0,0034	19,2	7
5,5985	28 9 41,4	6	1,39145	2,1	0,0015	20,0	2
5,8932	27 49 27	12,6	1,38721	4,4	0,0030	18,8	7
6,4825	27 7 26,4	7,8	1,37837	2,7	0,0017	17,9	7
7,0718	26 18 40,8	8,7	1,36806	3,1	0,0016	17,5	7
7,6612	25 25 25,8	13,6	1,35672	4,8	0,0024	17,5	11
8,2505	24 28 14,4	16,8	1,34444	5,9	0,0028	17,5	14
8,8398	23 25 7,2	14,4	1,33079	5,0	0,0022	18,1	9
9,4291	22 17 54	39,6	1,31612	13,9	0,0058	18,3	8

Wie man an der Tabelle sieht, erstreckten sich meine Bemühungen hauptsächlich auf die langen Wellen. Bis 2μ ist die Dispersion des Fluorits durch die Messungen von Rubens und besonders von Carvallo so genügend festgelegt, dass ich mich mit diesen Wellenlängen nicht zu lange aufhalten zu sollen glaubte, zumal dieser Bereich erforderlichenfalls jederzeit mit der Genauigkeit Carvallos ohne jede Mühe meiner Untersuchungen. Zwischen den Wellenlängen, die durch gehäufte Beobachtungen festgelegt sind, finden sich einige ein-

gestreut, die mit einer oder zwei Beobachtungsreihen nur als Controlmessungen dienten. Es sind das die Wellenlängen

$$\frac{16}{3} \lambda_D = 3,1430 \mu, \quad \frac{17}{2} \lambda_D = 5,0092 \mu$$

und

$$\frac{19}{2} \lambda_D = 5,5985 \mu.$$

Ihr wahrscheinlicher Fehler ist entsprechend grösser angegeben. Von ihnen dürfte die Wellenlänge $3,1430 \mu$ am fehlerhaftesten sein. Darum ist diese Bestimmung eingeklammert.

Discussion der Resultate.

Die Discussion dieser Messungen hat nach zwei Richtungen hin zu erfolgen: 1. Bez. ihrer Brauchbarkeit für spectrale Messungen, 2. bez. ihrer theoretischen Verwerthbarkeit betr. eines Dispensionsgesetzes.

Was den ersten Punkt betrifft, so ist für ihn die sechste Spalte der Tabelle eingeführt, in der man den wahrscheinlichen Fehler findet, der meinen Wellenlängenangaben anhaftet, wenn man die Brechungsindices oder Minimalablenkungen als gegeben betrachtet. Diese Angabe hat die folgende Bedeutung: Wenn man nun die Wellenlänge z. B. einer Linie bei der angegebenen Spectralstelle mit meiner Anordnung messen will, so kann man dies mit derselben Genauigkeit, mit der meine Streifen bei der vorliegenden Untersuchung gemessen sind, vorausgesetzt, dass die Spectrallinie ebenso intensiv ist und von einer ebenso constanten Wärmequelle herrührt, wie die Streifen meiner Untersuchung. Unter dieser Voraussetzung ist also das Doppelte der in der sechsten Spalte angeführten Beträge der Fehler, mit dem eine solche Wellenlängenmessung behaftet sein wird. Wie man sieht, übersteigen diese Fehler bei kurzen Wellen sogar den Betrag von 100 \AA.-E. , erreichen bei langen Wellen aber nur $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{2}$ dieses Betrages. Die langen Wellen lassen sich mit dem Fluoritprisma also genauer messen als die kürzeren: Eine werthvolle Eigenschaft des Spectrums des Fluoritprismas für Spectralmessungen im Ultraroth. Bekanntlich wird die Dispersion des Flussspathes auch im Ultraviolet wieder sehr gross, sodass dies Material auch für die Darstellung des Spectrums der kürzesten Wellenlängen das geeignetste ist.

Was den zweiten Punkt betrifft, die Verwerthbarkeit der Messungen für eine der Dispersionsformeln, so kommt da wohl hauptsächlich diejenige von Briot¹⁾ in Betracht. Es hat sich bisher keine der vielen Dispersionsformeln im Ultraroth bewährt. Das Fluorit allein schien nach den Messungen von Carvallo und Rubens diejenige von Briot gut zu bestätigen. Meine Messungen zeigen, dass der Anschluss an Briot's Formel für längere Wellen nicht mehr vorhanden ist, wenn er für das sichtbare Gebiet und erste ultraroth Gebiet hergestellt wird. Auch Rubens müsste dies gemerkt haben, wenn seine Messungen so genau wären, wie er meint. Die längste von ihm gemessene Wellenlänge $6,48 \mu$ entspricht nämlich einem Brechungsexponenten, der 14 Einheiten der vierten Decimale von Briot-Carvallo abweicht, entsprechend einer Wellenlängendifferenz von $0,086 \mu$. Rubens findet hier völlige Uebereinstimmung mit Briots Formel und gibt an, dass die Bestimmung der Wellenlänge als auf $\frac{1}{2}$ Proc. genau anzusehen sei. Die Abweichung beträgt hier aber sicher mehr als 1 Proc.

In der folgenden Tabelle führe ich die Brechungsindices mit ihren wahrscheinlichen Fehlern noch einmal auf und setze dabei die auf eine Einheit der 5. Decimalen genau nach Briot's Formel mit Carvallo's Constanten berechneten Brechungsindices.

Die Formel lautet:

$$\frac{1}{n^2} = a + b l^{-2} + c l^2 + d l^{-4}; \quad l = \frac{\lambda}{n};$$

λ ist die Wellenlänge in μ , n der Brechungsexponent. Die Constanten sind von Carvallo aus dem sichtbaren und ersten ultrarothern Spectrum bestimmt zu:

$$\begin{aligned} a &= + 0,490335 & b &= - 0,000713835 \\ c &= + 0,001584 & d &= - 0,000001042. \end{aligned}$$

In der Zusammenstellung führe ich die Beobachtungen von Carvallo mit an, sowie einige der Bestimmungen von Sarasin über die Dispersion des Fluorits im Ultraviolett, ferner die Differenzen der beobachteten und berechneten Brechungsexponenten.

1) Die Formeln von Ketteler und v. Helmholtz ergeben für Fluorit nahe denselben Verlauf, wie die Briot'sche; was im Folgenden von der letzteren gesagt wird, gilt also auch angenähert von den ersteren.

μ	n beob.	w. F. von n	n ber.	Δn Einheit d. 5. Decimale	Beobachter
		0,000			
0,1856	1,50940		1,50999	- 59	Sarasin
0,19881	1,49629		1,49641	- 12	"
0,20610	1,49041		1,49040	+ 1	"
0,21441	1,48462		1,48458	+ 9	"
0,23125	1,47517		1,47506	+ 11	"
0,27467	1,45958		1,45958	0	"
0,34655	1,44697		1,44690	+ 7	"
0,39681	1,44214		1,44211	+ 3	"
0,41012	1,44121		1,44099	+ 22	"
0,48607	1,43713	02	1,43711	+ 2	Paschen
0,58930	1,43393	02	1,43394	- 1	"
0,637	1,43292		1,43295	- 3	Carvallo
0,68671	1,43200		1,43212	- 12	Sarasin
0,700	1,43192		1,43192	0	Carvallo
0,76040	1,43101		1,43100	+ 1	Sarasin
0,777	1,43096		1,43095	+ 1	Carvallo
0,878	1,42996		1,42999	- 3	"
0,8840	1,42996	04	1,42994	+ 2	Paschen
1,009	1,42904		1,42903	+ 1	Carvallo
1,1786	1,42799	03	1,42804	- 5	Paschen
1,187	1,42804		1,42800	+ 4	Carvallo
1,3751	1,42699	04	1,42706	- 7	Paschen
1,444	1,42676		1,42674	+ 2	Carvallo
1,4793	1,42653	03	1,42660	- 7	Paschen
1,5715	1,42607	03	1,42614	- 7	"
1,6206	1,42592	01	1,42592	0	"
1,7680	1,42517	01	1,42522	- 5	"
1,849	1,42460		1,42488	- 28	Carvallo
1,9153	1,42438	02	1,42450	- 12	Paschen
1,9644	1,42412	02	1,42426	- 14	"
2,0626	1,42363	04	1,42376	- 13	"
2,1608	1,42317	02	1,42324	- 7	"
2,2100	1,42297	01	1,42293	- 1	"
2,3573	1,42208	03	1,42216	- 8	"
2,5537	1,42092	02	1,42101	- 9	"
2,6519	1,42015	02	1,42040	- 25	"
2,7502	1,41969	03	1,41978	- 9	"
2,9466	1,41823	02	1,41847	- 24	"
3,1430	1,41704	04	1,41708	- 4	"
3,2413	1,41608	03	1,41635	- 27	"
3,5359	1,41378	01	1,41404	- 26	"
3,8306	1,41122	01	1,41153	- 31	"
4,1252	1,40850	08	1,40883	- 33	"
4,4199	1,40559	02	1,40592	- 33	"
4,7147	1,40244	02	1,40280	- 36	"
5,0092	1,39902	04	1,39949	- 47	"
5,3039	1,39532	04	1,39597	- 65	"
5,5985	1,39145	02	1,39224	- 79	"
5,8932	1,38721	04	1,38830	- 109	"
6,4825	1,37837	03	1,37978	- 141	"

μ	n beob.	w. F. von n	n ber.	Δn Einheit d. 5. Decimale	Beobachter
		0,000			
7,0718	1,36806	03	1,37038	- 232	Paschen
7,6612	1,35672	05	1,36011	- 339	"
8,2505	1,34444	06	1,34893	- 449	"
8,8398	1,33079	05	1,33680	- 601	"
9,4291	1,31612	14	1,32372	- 760	"

Auf Fig. 3 findet sich die Curve n als Function der Wellenlänge, 1) nach Briots Formel als ausgezogene Linie ———, 2. Beobachtungspunkte von Carvallo 3. solche, welche Rubens in seiner letzten Arbeit angiebt $\times \times \times \times$, mit Ausnahme des von Rubens als zweifelhaft erklärten Punktes $\mu = 3,22$ $n = 1,4174$. 4. Die Beobachtungspunkte meiner Messungen $\circ \circ \circ \circ \circ$.

Auf Grund dieser Zusammenstellung behaupte ich, dass diese Formel mit den angegebenen Constanten wahrscheinlich schon bei $1,8 \mu$, sicher aber von 3μ an nicht mehr in der Lage ist, den Beobachtungen gerecht zu werden. Die Abweichungen nehmen mit wachsender Wellenlänge erst langsam, dann schneller zu und erreichen bei $9,429 \mu$ einen Betrag, der $35'$ in der Minimalablenkung entspricht. Aus den mit angeführten Messungen von Sarasin geht hervor, dass auch im Ultraviolett die Uebereinstimmung nicht besonders ist. Abweichungen gleicher Grössenordnung hat Ketteler hier früher auch von seiner Formel, die grosse Aehnlichkeit mit Briot's Formel hat, gefunden.

Meine Bemühungen, durch andere Constanten den Anschluss an die Briot'sche Formel zu erreichen, sind gescheitert. Es ist nach meinen diesbezüglichen Rechenversuchen nicht möglich, Constanten für die Briot'sche Formel zu finden, welche vom äussersten Ultraviolett bis zum äussersten Ultraroth genügenden Anschluss an die Beobachtungen erzwingen. Hr. Prof. Runge war so freundlich, diese Sache weiter zu bearbeiten. Runge beweist die Unmöglichkeit des Anschlusses an die Formel kurz in folgender Weise:

Die Formel lautet:

$$\frac{1}{n^2} = a + b l^{-2} + c l^2 + d l^{-4}.$$

Man bestimmt die vier Constanten aus vier geeignet ausgewählten sicheren Beobachtungen: Es wurden gewählt die Punkte:

λ	n
0,19881	1,49629
0,5893	1,43393
2,6519	1,42015
8,8398	1,33079

daraus ergeben sich die Constanten:

$$\begin{aligned} a &= +0,490133 & b &= -0,00067877 \\ c &= +0,0016894 & d &= -0,000001578 \end{aligned}$$

Man berechne nun für alle beobachteten Punkte Werthe von $1/n^3$ erstens nach den beobachteten n , zweitens nach der Formel mit diesen Constanten und bildete die Differenzen dieser so doppelt berechneten Werthe $1/n^2$. Diese Differenzen betrachtet man in ihrer functionellen Abhängigkeit von l^{-2} .

Auf Fig. 4 sind die so berechneten Differenzen $\Delta 1/n^2$ als Function von der Wellenlänge μ aufgetragen und zwar in Einheiten der fünften Decimale. Eine Einheit der fünften Decimale in Werthe von $1/n^2$ entspricht ungefähr 1,4 Einheiten der fünften Decimale des entsprechenden Werthes von n . $\Delta 1/n^2$ als Function von l oder l^{-2} aufgetragen würde eine ähnliche Curve ergeben, die sich aber zur Wiedergabe hier weniger eignen würde.

Es zeigt sich, dass die Curve der $\Delta 1/n^2$ als Function von l^{-2} zwei Minima und ein Maximum besitzt. Folgende Ueberlegung zeigt, dass dies unmöglich ist, wenn Briot's Formel gilt:

Offenbar muss die Differenz der $1/n^2$ wiederum eine ebenso gebaute Function von l sein, wie $1/n^2$ selber; nennen wir ihre Constanten $\alpha, \beta, \gamma, \delta$, so schreibt sich diese Function

$$f(l) = \Delta 1/n^2 = \alpha + \beta l^{-2} + \gamma l^2 + \delta l^{-4}.$$

Wir differenzieren nach l :

$$f'(l) = -2\beta l^{-3} + 2\gamma l - 4\delta l^{-5}.$$

Als Gleichung der Maxima und Minima folgt:

$$f'(l) = 0 = l\{-2\beta l^{-4} + 2\gamma - 4\delta l^{-6}\}.$$

Setzen wir $l^{-2} = u$, so haben wir, da l endlich bleibt,

$$0 = -2\beta u^2 + 2\gamma - 4\delta u^3.$$

Da das Glied der ersten Potenz von u fehlt, so haben wir für die drei Wurzeln der Gleichung $u_1 u_2 u_3$ die Beziehung:

$$u_1 + u_2 + u_3 = 0,$$

d. h. es können höchstens zwei positive Wurzeln berechnet werden, welche die Gleichung $f'_{(l)} = 0$ befriedigen. Da die Function $\Delta l/n^2$ aber für drei positive Werthe von l^{-2} Maxima oder Minima hat, ist es nicht möglich, den Anschluss an Briot's Formel zu erreichen.

Das eine Minimum der Curve $\Delta l/n^2$ ist bestimmt durch die vier letzten Punkte im äussersten Ultraviolett. Man könnte diese Punkte für fehlerhaft halten, sodass hier kein Minimum aufträte, wenn sie richtig wären. Aber es lässt sich zeigen, dass selbst, wenn man dies annehmen will, die Form der Briot'schen Formel doch nicht eine derartige ist, um den Beobachtungen gerecht zu werden. Trägt man nämlich die Abweichungen $\Delta l/n^2$ als Function von l auf, so ist der Verlauf der Curve von etwa 2μ an fast allein bestimmt durch die Constanten α und γ der Briot'schen Formel, sowie nach dieser Formel der Verlauf der Werthe $1/n^2$ oder n von 2μ an fast allein¹⁾ durch die Constanten α und c bestimmt wird. Schreiben wir also für diesen Verlauf von 2μ an:

$$\Delta l/n^2 = \alpha + \gamma l^2.$$

Dies ist eine Parabel, die ihren Scheitel an der Stelle $l = 0$ hat (wie die Differentiation nach l sofort ergibt). Die Curve $\Delta l/n^2$, als Function von l aufgetragen, hat aber ihren tiefsten Punkt etwa bei $l = 4,7$, während die l von 2μ bis $9,4\mu$ variiren von $l = 1,4$ bis $l = 7,2$, d. h. diese Function ist nicht geeignet, die beobachteten Abweichungen darzustellen. Man müsste noch ein Glied mit l dazu nehmen. Also, selbst wenn man die wohl an sich gar nicht berechnete Annahme macht, dass die vier Punkte im äussersten Ultraviolett falsch sind, kann man die Beobachtungen doch nicht durch eine Gleichung von der Form der Briot'schen darstellen.

1) Die Grössenordnung der zwei anderen Constanten kann nämlich nicht erheblich angenommen werden, ohne dass die Formel gänzlich von den Beobachtungen abbiegt.

Lässt sich so die Ungültigkeit der Briot'schen Formel rechnerisch nachweisen, so habe ich andererseits eine That-
sache gefunden, die mehr ergibt, als diese Rechnungen: eine
That-
sache rein physikalischer Natur, die erstens einen wahr-
scheinlichen Grund für die Abweichungen der Beobachtungen
von der Briot'schen Formel zeigt, und die zweitens damit
zugleich das Ansehen der Briot'schen Formel aufrecht zu
erhalten geeignet scheint.

Ich habe auch die Absorption des Fluorits untersucht
und finde, dass eben dort, wo im Ultraroth die starke Ab-
weichung von der Formel Briot-Carvallo beginnt, auch die
Absorption beginnt, merkbar zu werden, und dass weiter zu-
gleich mit dem Wachsen dieser Abweichungen auch die Ab-
sorption grösser und grösser wird. In der folgenden Tabelle
stelle ich die Abweichungen von der Formel Briot-Carvallo
mit der von mir beobachteten Absorption zusammen. Die
Absorption allein zu bestimmen war mir in Ermangelung
einer zweiten Flussspathplatte von anderer Dicke, aber sonst
gleicher Beschaffenheit nicht möglich. Was ich angebe, ist
der Lichtverlust in Procenten, den die Strahlung durch Ein-
schieben einer 4,056 mm dicken klaren und gut polirten
Flussspathplatte erfuhr. Julius¹⁾ hat zwei verschieden dicke
Flussspathplatten in ähnlicher Weise untersucht. Aus einer
Vergleichung meines Absorptionsspectrums mit denen von
Julius konnte ich ersehen, dass der von mir gefundene Ge-
sammlichtverlust sich zusammensetzt aus einem für alle
Wellenlängen nahe gleichen Betrag von 5 Proc., der den
Reflexionen entspricht, und einem weiteren Lichtverlust, der
auf Rechnung der Absorption zu setzen ist. Wir haben da-
nach bei kurzen Wellen fast nur einen Reflexionslicht-
verlust; erst bei den langen Wellen kommt die Absorption
dazu.

Ich gebe die Abweichungen der Beobachtungen von
der Formel in Minuten der Minimalablenkungen δ an (sie
sind proportional den Δn), da dies bequemer zum Ver-
gleich ist.

1) W. H. Julius, Verhandl. d. Ver. z. Bef. d. Gewerbeff.
p. 231. 1893.

Differenz zwischen beobachteter und berechneter Minimalablenkung.

 $\Delta\delta$ und Absorption des Fluorits.

Vellenl. μ	2,7502	4,4199	5,3039	5,5985	5,8932	6,4825	7,0718	7,6612
berechn.	30° 26,59'	29° 19,25'	28° 31,40'	28° 13,55'	27° 54,68'	27° 14,12'	26° 29,65'	25° 41,32'
beob.	26,16	17,68	28,25	9,69	49,45	7,44	18,68	25,43
δ	0,43	1,6	3,2	3,86	5,23	6,68	10,97	15,89
Lichtverl. in 1,056 mm Fluoritpl.	% 6,6	5,3	5,1	5,4	5,9	5,5	5,8	8,1
Wellenlänge μ	8,2505	8,8398	9,4291					
δ berechnet	24° 49,08'	23° 52,85'	22° 52,68'					
δ beobachtet	24° 28,24	25,12	17,90					
$\Delta\delta$	20,84	27,73	34,78					
Lichtverlust %	14,0	24,0	37,0					

Fig. 5 Curve 1 und 2 veranschaulicht dieses Verhalten von $\Delta\delta$ und von dem Lichtverlust als Function der Wellenlänge.

Man sieht an der kleinen Zusammenstellung zwar keine genaue Proportionalität zwischen der Absorption und den Abweichungen von der Formel Briot-Carvallo, sondern nur ein Parallelgehen dieser zwei Eigenschaften. Allein, erstens ist es in einigen Dispersionstheorien zu verstehen, dass die Absorption schon aus grösserer Ferne die Dispersion beeinflusst, sodass die Dispersionscurve schon vor der eigentlichen Absorptionsstelle von ihrer früheren Bahn allmählich abbiegen kann. Zweitens muss man bedenken, dass die Formel Briot-Carvallo aus Wellenlängen zwischen 0,4 und 1,4 μ berechnet ist und doch die Wahrheit auch hier wahrscheinlich nur angenähert darstellt.

Jedenfalls scheint mir der Schluss berechtigt, dass diese Abweichungen zwischen der Formel und den Beobachtungen sehr enge mit der Absorption verknüpft sind, indem eine Erscheinung als Ursache der anderen anzusehen ist, oder beide Erscheinungen die gleiche Ursache haben oder dergl., und dass ferner die Briot'sche Formel auch hier noch angenähert gelten würde, wenn hier *et. par.* die Absorption noch nicht vorhanden wäre.

Schliesslich spreche ich Hrn. Prof. H. Kayser, unter dem es mir vergönnt war, die letzten Jahre zu arbeiten, für sein Wohlwollen meinen Arbeiten gegenüber und seine grosse Liberalität, ohne welche mir bei den geringen Mitteln des Institutes diese Arbeiten unmöglich gewesen wären, meinen wärmsten Dank aus.

Hannover, Juni 1894.

6. *Die genauen Wellenlängen der Banden des ultrarothten Kohlensäure- und Wasserspectrums; von F. Paschen.*

Wenn ich im Folgenden die Wellenlängen der ultrarothten Spectra der Kohlensäure und des gasförmigen und flüssigen Wassers einer nochmaligen Correction unterziehe, so geschieht dies, weil es mir nunmehr auf Grund meiner Wellenlängenaichung des benutzten Fluoritspectrums möglich ist, *die Fehlergrenzen anzugeben*, innerhalb deren diese endgültigen Wellenlängen als richtig anzusehen sind. Hierdurch, glaube ich, erhalten diese Wellenlängenangaben in mehrfacher Beziehung einen grösseren Werth. Um nur einen Fall ihrer Anwendbarkeit anzuführen, so dürften einige von diesen Wellenlängen sehr geeignet sein, um Spectralmessungen im ultrarothten Spectrum auf Wellenlängen zurückzuführen: in ähnlicher Weise, wie man die sichtbaren Spectren durch die Linien der Sonne, der Metalle oder des Wasserstoffes aicht. Ich würde in dieser Beziehung die Maxima der Bunsenflamme oder die Minima empfehlen, die als Banden der Wasserdampf und Kohlensäure enthaltenden Zimmerluft in der Energiecurve jedes festen glühenden Körpers auftreten. Benutzt man dabei dann noch das Spectrum eines Flussspathprismas, so wäre auf diese Weise ein äusserst genauer Anschluss an meine Dispersionsmessung zu erreichen.

Die im Folgenden angegebenen Zahlen sind die Resultate meiner drei Aufsätze „Ueber die Emission der Gase“. Die Anordnung der Tabellen ist dieselbe, wie in meiner dritten Arbeit, auf die ich mit l. c.¹⁾ verweise. Ich gebe hier nur die Wellenlängen an und setze, wo Vergleichsbestimmungen von Langley (L), Ångström (Å) und Julius (J) vorliegen, diese daneben. Auch die von mir mit dem Gitter gefundenen Wellenlängen finden sich an den betreffenden Stellen mit der Bezeichnung G angeführt.

Die aufgeführten Wellenlängen sind mit Hülfe einer graphischen Darstellung der Abweichungen von der Formel Briot-Carvallo und dieser Formel berechnet. Sie sind befreit von den Fehlern, welche die Nichtcoincidenz der bolo-

1) F. Paschen, Wied. Ann. 52. p. 209. 1894.

metrischen und ocularen Einstellung mit sich brachte. Ihre Fehler sind im allgemeinen nur bestimmt durch die Fehler der spectralen Durchmessung der betreffenden Spectren, da die Fehler der Festlegung der Wellenlängenscala kleiner sein dürften, als diese Fehler. Im allgemeinen dürfte die Grösse der Fehler höchstens $0,02 \mu$ sein. Die scharfen Hauptmaxima aber, bei denen ich früher noch zehntel Minuten der Minimalablenkung angab, haben einen Fehler, der $0,01 \mu$ nicht erheblich übersteigen kann. Diese Werthe sind im Folgenden unterstrichen. Von den unscharfen Banden, besonders von den langwelligen des flüssigen Wassers, lassen sich die Wellenlängen der Maxima nur bis auf ca. $0,05 \mu$ verbürgen.

Das Kohlensäurespectrum (vgl. l. c. p. 226).

Kleinere Erhebung		Maximum	
von $2,358 \mu$ bis $3,016 \mu$	17° trocken ungetrocknet	2,715	2,70 A.
		2,686	
Haupterhebung von $4,009 \mu$ bis $4,799 \mu$	Bunsenflamme	4,403 μ	4,32 J.
	über 1000°	4,388	
	600°	4,344	
	17°	4,270	4,6 L. 4,36 Å.

Das Wassergasspectrum (vgl. l. c. p. 226).

Kleinere Erhebung		Maximum	
von $1,141 \mu$ bis $1,733 \mu$	Knallgasflamme	1,419 μ	
	Bunsenflamme	1,462	1,42 G.
	über 1000°	1,462	(1,4 L.)
Kleinere Erhebung von $1,733 \mu$ bis $2,245 \mu$	Knallgasflamme	1,885	1,86 u. 1,97 G.
	Bunsenflamme	1,905	
	über 1000°	1,925	(1,83 L.)
Grössere Erhebung von $2,242 \mu$ bis $3,272 \mu$	Knallgasflamme	2,813	
	Bunsenflamme	2,831	2,84 G. } 2,67 J.
	über 1000°	2,812	
	500°	2,717	
	100°	2,661	2,64 L.

Maximum II (vgl. l. c. p. 214).

Starke Erhebung von $4,800 \mu$ – $6,250 \mu$ enthält folgende Einzelmaxima.

Bunsenbrenner		Emission ca. 600°		Absorption 100°	
μ	Intensität mm	μ	Intensität mm	μ	Intensität Proc.
6,209	schwache Knicke	6,198	schwache Knicke	6,074 ¹⁾	schwach
6,018		6,029			
5,747		5,747			
5,377	190,3	5,607	300,5	5,900	69,7
		5,180	schwach	5,249	schwach

1) Schwächeres Maximum als Knick der Energiecurve.

Maximum I (vgl. l. c. p. 214).

Starke Erhebung von $6,25 \mu$ — $8,54 \mu$ enthält folgende Einzelmaxima.

Bunsenbrenner		Emission ca. 600°		Absorption 100°	
μ	Intensität mm	μ	Intensität mm	μ	Intensität Proc.
8,127	13,7	8,127	16,7	8,256	8,0
		(8,006	22,3 ¹⁾)		
7,867	26,0	7,867	49	7,867	12,5
7,734	29,4	7,740	59	7,754	14,0
7,577	33,8	7,574	95,5	7,594	18,1
7,427	37,0	7,440	101,5	7,450	22,6
7,338	63,0 ²⁾	7,342	112,0 ²⁾	7,268	32,4
7,238	40,0	7,238	137	7,148	42,4
7,043	46,8	7,027	164,2	6,997	46,7
6,795	65,3	6,814	189,2	6,814	59,7
6,620	78,2	6,563	246,1	6,527	82,3
(6,494	8	6,495 ¹⁾)			

(Vgl. l. c. p. 215.)

Temperatur	Lage der höchsten Stellen im	
	Maximum I μ	Maximum II μ
Knallgasflamme	—	5,322
Bunsenflamme 1470°	6,620	5,377
1000°	6,597	5,416
ca. 600°	6,563	5,607
100°	6,527	5,900
17° Gas	6,512	5,948 ¹⁾
17° flüssig	—	6,061

Absorptionsbanden des flüssigen Wassers.

(Vgl. l. c. p. 218.)

Schicht- dicke in mm	von bis 5,624 6,335 Max.	von bis 4,405 5,146 Max.	von bis 2,358 3,769 Max.	von bis 1,768 2,360 Max.	von bis 1,436 1,768 Max.
0,01—0,02	6,061	4,741 ²⁾	2,916	—	—
0,03	6,061	4,729	2,975	—	—
0,04 J.	7,2?	4,99	3,00	1,9 ²⁾	1,42 ¹⁾
0,08	6,061	4,684	3,024	—	—
0,17 J.	—	—	3 — über 20	1,9 ²⁾	1,42 ¹⁾
1,7	—	—	—	2,055	1,513

Hannover, Juni 1894.

1) Sehr schwaches Maximum als eben bemerkbarer Knick der Energiecurve.

2) Schwächeres Maximum als Knick der Energiecurve.

3) Es sind indessen deutlich in allen Energiecurven zwei getrennte Absorptionsminima des Wasserdampfes der Zimmerluft zu sehen, eins bei 6,029, ein zweites bei 5,891. 5,948 entspricht der Mitte der ganzen Bande.

7. Ueber die Dispersion des Steinsalzes im Ultraroth; von F. Paschen.

(Hierzu Taf. III Fig. 6.)

Nachdem ich die Wellenlängenvertheilung in dem ultrarothem Spectrum meines Fluoritprismas bestimmt, und daraufhin meine früheren Spectralmessungen in genauer Weise auf Wellenlängen bezogen hatte, bemerkte ich, dass die Messungen von W. H. Julius, welche sich zum Theil auf dieselben Spectren bezogen haben, wie meine früheren Messungen, Wellenlängenangaben enthalten, welche bis ca. 5μ nicht schlecht mit meinen Wellenlängenangaben übereinstimmen¹⁾, jenseits 5μ aber ganz erheblich abweichen. Julius hat seine Messungen an dem Spectrum eines Steinsalzprismas gemacht und die Wellenlängenangaben auf die von Langley bestimmte Dispersionscurve gestützt. Nun ist diese Dispersionscurve des Steinsalzes von Langley gerade nur bis $5,3\mu$ beobachtet. Darüber hinaus hat Julius zur Ermittlung der Wellenlängen diese Curve im Sinne ihres letzten Verlaufes geradlinig extrapolirt.

Daraus ergibt sich also, dass unsere Messungen übereinstimmen, soweit Julius eine sicher beobachtete Dispersionscurve zu Grunde legt, dass sie abweichen, wo Julius extrapolirt. Es liegt der Gedanke nahe, dass diese Extrapolation, die auch Langley und Ångström in ähnlicher Weise zur Ermittlung von Wellenlängen vorgenommen haben, der Wirklichkeit nicht entspricht. Sind die Spectralmessungen von Julius richtig, und daran ist wohl weniger zu zweifeln, als an der Richtigkeit der erwähnten Extrapolation, so ist es mit der nunmehr bis $9,4\mu$ bekannten Dispersion des Fluorits möglich, durch eine Vergleichung der betreffenden Spectren, welche Julius mit dem Steinsalz- und ich mit dem Fluoritprisma festgelegt haben, die Dispersion des Steinsalzes bis $9,4\mu$ zu bestimmen.

1) Dies ersieht man aus der vorstehenden Mittheilung.

Nun haben die wenigen beiderseits vorhandenen Spectren zwar nur wenige charakteristische Spectralstellen. Diese sind ausserdem theilweise nicht sehr scharf, sodass eine sehr genaue Bestimmung auf diesem Wege zur Zeit noch nicht möglich ist. Aber eine erste Annäherung wird erhalten, und sie ergibt ein Resultat, welches von denjenigen wohl kaum erwartet ist, welche das Steinsalzprisma zur Darstellung der ultrarothten Spectren benutzten.

Ich verfähre in der folgenden Weise:

1. Bande des flüssigen Wassers bei 0,04 mm Schichtdicke. Erstreckt sich nach meinen Messungen von 4,41—5,15 μ und hat ihr Maximum bei 4,729 μ . Nach den Zeichnungen und Angaben von Julius¹⁾ erstreckt sich dieselbe Bande von der Minimalablenkung seines Steinsalzprisma 39° 0' bis zu derjenigen 38° 35' und hat ihr Maximum bei 38° 47'. Der brechende Winkel betrug dabei 59° 52' 22". Hieraus berechnen sich zwei von den Grenzen der Bande herrührende unsichere und ein vom Maximum herrührender sicherer Punkt der Dispersionscurve des Steinsalzes nämlich:

$\mu = 4,41$	4,729	5,15
$n = 1,5223?$	1,5198	1,5176?

2. Bande des flüssigen Wassers¹⁾

	von	bis	Maximum
μ nach P.	5,624 ¹⁾	6,335	6,061
Minimalabl. J.	38° 35'	38° 10'	38° 20'
$n = 1,5176?$		1,5128?	1,5147

Absorptionsspectrum des CCl_4 ³⁾. Brechbarere Bande

	von	bis	Maximum
μ P.	6,717	6,128	6,456
Minimalabl. J.	38° 5'	38° 28'	38° 16'
n	1,5118?	1,5162?	1,5199

1) W. H. Julius, Verh. d. Ver. z. Bef. d. Gewerbeff. p. 232. 1893.

2) Nach Julius stossen diese und die vorhergehende Bande zusammen bei 38° 35', in meinem Spectrum sind sie viel schärfer, da die Grenzen 0,47 μ auseinanderliegen. Erst bei 0,08 mm Schichtdicke stossen sie zusammen bei 5,3 μ dies würde also $n = 1,5176$ besser entsprechen. Ich werde infolgedessen die Grenzen dieser Banden nicht benutzen.

3) Dieses Spectrum habe ich zum vorliegenden Zwecke in ähnlicher Weise, wie Julius durch Ermittlung des Lichtverlustes, den die ursprüngliche Strahlung durch Einschieben des Absorptionstrogas erlitt,

Weniger brechbarere Bande

	von	bis	Maximum
μ P.	8,443	7,690	8,188
Minimalabl. J.	$37^{\circ} 25'$	$37^{\circ} 48'$	$37^{\circ} 35'$
n	1,5041?	1,5086?	1,5061

Langwellige Maxima des Wassergases in der Knallgasflamme.

In der Julius'schen Zeichnung¹⁾ zeigen sich die zwei Haupterhebungen soeben angedeutet. Ich lese ihre Maxima bei folgenden Minimalablenkungen ab:

	Maximum I	Maximum II
μ P.	6,70	5,322
Maximalabl. J.	$38^{\circ} 5'$	$38^{\circ} 35'$
n	1,5116?	1,5174?

Der brechende Winkel betrug hierbei $59^{\circ} 53' 20''$.

Die Absorption des Fluorites habe ich in meiner Dispersionsarbeit bestimmt und dort die Curve aufgetragen (Fig. 5 Curve 2), die starke Absorption

beginnt bei μ P. 7,94
Minimalabl. J. $37^{\circ} 30'$
 n 1,5051?

Der Punkt ist natürlich unsicher. Der Gesamtlichtverlust erreicht nach Julius bei der Stelle $36^{\circ} 50'$ seines Spectrums

für die Plattendicke 1,49 mm den Betrag 24 Proc.
" " " 2,88 " " " 38 Proc.

Ich ziehe davon die 7 Proc. Lichtverlust ab, die im ganzen Spectrum von Julius vorhanden sind, und der Reflexion zuzuschreiben sein dürften, und erhalte

für $d = 1,49$ mm Absorpt. 17 Proc.
" = 2,88 " " 31 Proc.

Für eine Fluoritplatte von 4,056 mm Dicke würde Julius an dieser Stelle daher nach den Absorptionsgesetzen²⁾ erhalten 39,7 Proc. resp. 40,6 Proc. Das Mittel ist 40,2 Proc.

bestimmt. Die Schichtdicke betrug 0,08 mm. Die Flüssigkeit befand sich zwischen zwei Fluoritplatten. Die zwei brechbareren Banden erhielt ich gut, besonders die brechbarste. Die Gestalt wich nur unwesentlich von Julius' Curve ab. Von der Publication dieser Curven glaubte ich daher absehen zu dürfen.

1) W. H. Julius, Licht- und Wärmestrahlung verbrannter Gase. Preisschrift 1890. Taf. II Fig. 1 Curve c.

2) Da die Absorption des Fluorits hier verhältnissmässig langsam steigt, dürften die Abweichungen von diesen Gesetzen infolge falschen Lichtes unerheblich sein.

In meinem Fluoritabsorptionsspectrum betrug der der Reflection zuzuschreibende überall vorhandene Lichtverlust 5 Proc. Der Gesamtlichtverlust von 45 Proc., ist nach meinen Bestimmungen bei 9,760 μ erreicht. Wir haben also

μ Paschen	Minimalablenkung J.	n
9,760	36° 50'	1,4973

Durch Vergleichung der quantitativen Absorption fand ich in analoger Weise die weiteren Punkte:

Lichtverl. in meinem Spectrum	μ Paschen	Minimalablenkung J.	n
20,3 %	8,669	37° 20'	1,5032
29,2	9,098	37° 10'	1,5012
37,6	9,455	37° 0'	1,4993

Folgende kleine Tabelle enthält die Resultate meiner Vergleichungen:

Dispersion des Steinsalzes.

μ	n		μ	n	
	Langley Interpol.	Paschen- Julius.		Langley Extrapol.	Paschen- Julius.
2,831	1,5244	1,5250	6,061	1,5173	1,5147
"	"	1,5249	6,128	1,5171	1,5162?
2,985	1,5241	1,5242	6,456	1,5165	1,5139
4,403	1,5208	1,5210	6,70	1,5160	1,5116?
"	"	1,5209	6,717	1,5159	1,5118?
4,729	1,5200	1,5198	7,690	1,5140	1,5086?
5,322	1,5188	1,5174?	7,94	1,5135	1,5051?
Die 4 ersten Werthe stammen aus dem Vergleich der Maxima der Bunsenflamme und eines Ab- sorptionsmaximums des flüssigen Wassers (vgl. vorst. Arb. p. 336).			8,188	1,5130	1,5061
			8,443	1,5125	1,5041?
			8,660	1,5120	1,5032
			9,098	1,5110	1,5012
			9,455	1,5102	1,4993
			9,76	1,5096	1,4974

Die mit ? versehenen Werthe sind ihrer Herleitung nach ungenauer.

Auf Fig. 6 Taf. III findet man 1. nach den Bestimmungen von Langley eingetragen die n als Function der μ $\odot \odot \odot$; 2. nach denen von Rubens u. Snow $1) \times \times \times$; 3. nach den hier vorliegenden Bestimmungen von mir; 4. ist die von Julius extrapolierte und zu seinen Wellenlängenangaben benutzte Curve als gerader Strich eingezeichnet.

1) H. Rubens u. B. W. Snow, Wied. Ann. 46. p. 529. 1892.

Nach meinen Bestimmungen nimmt die Dispersion des Steinsalzes jenseits 5μ wieder zu und verläuft in dem Sinne, den der letzte Punkt der Langley'schen Bestimmungen bereits andeutet. Es findet sich also auch in der Dispersionscurve des Steinsalzes im Ultraroth die charakteristische Inflexionsstelle, wie bei der des Fluorites: ein Resultat, welches die Dispersionstheorien interessiren dürfte.

Die Bestimmungen von Rubens u. Snow ergeben, dass die Dispersion des Steinsalzes jenseits $5,3\mu$ sogar noch etwas kleiner wird.

Allein gegen diese Bestimmungen sind mehrere schwere Bedenken zu erheben, nämlich 1. dass die Absorptionsminima des Wasserdampfes der Zimmerluft ebenso störten, wie bei Fluorit, dessen Dispersion bei längeren Wellen dadurch gänzlich falsch bestimmt wurde; 2. geht das Interferenzminimum von Rubens u. Snow, auf dem diese langen Wellenlängen beruhen, sogar zu negativen Galvanometerausschlägen herab. Ich habe diesen Punkt in einer Anmerkung zu meiner Dispersionsarbeit besprochen.

Aus diesen Gründen glaube ich, dass die Angaben von Rubens und Snow über die langen Wellen auch für das Steinsalzspektrum irrig sind. Jedenfalls dürfte die Sicherheit, mit der meine Vergleichsbestimmungen ausgeführt sind, die Sicherheit ihrer Bestimmungen bei langen Wellen weit übertreffen.

Ich will nicht unterlassen, darauf hinzuweisen, dass sich Langley's langwelliges Sonnenspektrum¹⁾ nun als schönes Absorptionsspektrum einer sehr dicken Schicht Wasserdampf erweist. Die Energie beginnt dort nach den starken Absorptionen wieder bei 38° und erreicht ihre höchste Stelle wieder bei $37^\circ 40'$. Dies entspricht ca. $7,8\mu$. Nach meinen Untersuchungen liegt nach den starken Wasserdampfabsorptionen die grösste Energie irgend eines heissen festen Körpers etwa bei $7,9\mu$.

Aber mit den langen Wellen, welche mit Hülfe des Steinsalzprismas erreicht sein sollen, und die sich nach Langley auf 30μ belaufen sollen, steht es nunmehr schlecht. Es ist

1) S. P. Langley, Am. Journ. of Sc. III. V. Pl. 9. p. 36. 1888.

nicht unwahrscheinlich, dass von einer grösseren Wellenlänge als 15μ im Spectrum noch nie eine Wärmewirkung beobachtet ist. Thatsächlich reichen die Spectralmessungen von Julius und Ångström, die mit einem Steinsalzspectrum gemacht sind, kaum weiter, als meine Messungen, die mit dem Fluoritprisma gewonnen sind.

Die von mir im Vorhergehenden gemachten Vergleichsbestimmungen lassen sich natürlich erheblich verfeinern, wenn beiderseits schärfere Spectra aufgenommen werden. Auf diese Weise wäre eine ziemlich genaue Bestimmung der Dispersion des Steinsalzes möglich. Besser würde es sein, wenn diese Dispersion in ähnlicher Weise neu bestimmt würde, wie die Dispersion des Fluorits von mir festgelegt ist. Ich glaube, dass ich zu weit geringeren Minimalablenkungen vordringen könnte, als es Langley 1885 gelang. Auch glaube ich, dass ich auf der Wellenlängenscala noch erheblich weiter kommen würde, als beim Fluorit, wo die beginnende Absorption eine zu frühe Grenze setzte.

Ich habe nun zwar die Hauptsache für eine solche Bestimmung, das Gitter und die empfindlichsten Bolometer, aber mir fehlen durchaus die Mittel zur Beschaffung eines guten Steinsalzprismas und zu einer soliden und hierfür geeigneten Montirung meines Spectralapparates. Sollte mir Jemand diese Mittel zur Verfügung stellen wollen, bin ich bereit, diese wichtige Untersuchung zu machen.

Hannover, Juni 1894.

8. *Bestimmung der Volumänderung beim
Schmelzen für eine Anzahl von Elementen; von
Max Toepler.*

(Hierzu Taf. IIIa Fig. 1–10.)

Im Gegensatze zu den Ausdehnungscoefficienten der Elemente, welche schon seit längerer Zeit bekannt sind, war die Volumenänderung beim Schmelzen für die meisten Elemente bis vor kurzem, selbst ihrem Vorzeichen nach, noch unbekannt. Erst in den letzten Jahren ist sie für eine immer noch sehr beschränkte Anzahl bestimmt worden.

Bisher war es gebräuchlich, die besprochene Volumenänderung auszudrücken in aliquoten Theilen (oder auch in Procenten) des Volumens der Stoffe in fester Form bei der Schmelztemperatur, eine Ausdrucksweise, welche zwar sehr anschaulich ist, der ich aber doch aus verschiedenen Gründen nicht gefolgt bin. Dagegen habe ich es vorgezogen zu bestimmen, *um wieviel Cubikcentimeter sich ein Gramm der einzelnen Elemente beim Schmelzen ausdehnt resp. zusammenzieht*. Diese Grösse ist im Folgenden stets mit k_1 bezeichnet worden. Die Angabe der Gründe, welche eine derartige Ausdrucksweise rechtfertigen, werde ich dem zweiten Theile der Arbeit (der Sonderbehandlung von Schwefel, Selen und Tellur) vorausschicken.

Ich habe weniger im Auge gehabt, die auf die Gewichts-(Massen)einheit bezogene Constante für einzelne Elemente mit möglichster Genauigkeit, unter Berücksichtigung aller Eigenthümlichkeiten des jeweilig vorliegenden, zu bestimmen, sondern es vorgezogen, dieselbe für eine grössere Anzahl von Elementen aufzusuchen, ohne die Grenze der möglichen Genauigkeit zu erreichen, weil schon die angenäherte Bestimmung der Constanten in den meisten Fällen eine sehr mühsame und zeitraubende ist. Soweit mir Angaben anderer Beobachter bereits bekannt waren, welche eine Berechnung der Constanten zulassen, habe ich dieselben im Schlusscapitel vor der Zusammenfassung meiner Resultate aufgeführt.

Bestimmt wurde die Constante für die Elemente Na, Sn, K, Rb, Bi, Tl, J, Br, Zn, Pb, Sb, Cd, Al, — Te, S, Se; (die sonderbare Reihenfolge ist nur durch praktische Gründe bedingt). Obgleich für etwa die Hälfte derselben schon ältere Beobachtungen vorliegen, hielt ich eine Neubestimmung bei dem bisher nur geringen und zum Theil sich sehr widersprechenden Vergleichsmaterial doch nicht für überflüssig.

I.

Dilatometer angewendet für Na, Sn, K, Rb, Bi, Tl.

Die Einrichtung und Handhabung des Dilatometers nach der Methode von Kopp (mit Füllflüssigkeit) war folgende. Ein mit einer Einschnürung versehenes dickwandiges Reagensglas wurde unter Oel, oder der als Füllmaterial dienenden Flüssigkeit, mit dem zu untersuchenden Elemente gefüllt durch Eingiessen desselben in flüssiger Form. Hierauf wurde der Glastheil an der Einschnürung weggebrochen und an seiner Stelle eine vorher calibrirte etwa 25 cm lange Capillare (*k* in Fig. 1) angeschmolzen und dann bis zu passender Höhe Oel nachgefüllt. An der Capillare wurde durch eine Ebonit- oder Eisenklemme eine Scala festgehalten. Das so vorbereitete Dilatometer war aufgehängt in einem Weissblechstativ (*w*), sodass der Ballon (*b*) mindestens 1 cm über dem Boden des Oelbades sich befand. Das Steigrohr war umgeben von einem Glasmantel (*g*) von 5 cm Durchmesser, der durch An- und Nachsaugen (bei *s*) bis mindestens 5 cm über den jeweiligen Oberflächenstand der Flüssigkeit im Dilatometer gefüllt wurde. Die Anwendung eines Mantels anstatt eines grösseren Bades erleichtert, besonders bei höheren Temperaturen, die Ablesungen wesentlich. Das Ganze stand in einem mit Oel gefüllten Becherglase, in das ein Thermometer mit der Kugel bis dicht an den Ballon (*b*) reichte.

Die Versuche wurden mit diesem Dilatometer in folgender Weise ausgeführt. Das wie oben gefüllte Dilatometer wurde ohne Mantel auf die Temperatur gebracht, welche während der folgenden Versuche höchstens erreicht werden sollte. Hierauf wurde bei wechselndem Erwärmen und Abkühlen bis zum Erstarrungspunkte des Elementes mittels einer Wasserluftpumpe evacuirt. Nachdem jedes weitere Aufsteigen von

Bläschen aufgehört hatte, wurden etwa noch an den Wänden haftende Bläschen vorsichtig durch Stossen oder Schütteln entfernt. Dann wurde langsam auf Zimmertemperatur abgekühlt. Nun wurden an dem im Bade aufs neue erhitzten Dilatometer Temperatur und Oberflächenstand des Oeles gleichzeitig abgelesen, wobei die Oberflächenstände, bezogen auf die Temperaturen als Abscissen, in bekannter Weise einen Curvenzug ergaben. Nähert man sich mit den Ablesungen beiderseits dem Schmelz- resp. Erstarrungspunkte und verlängert die erhaltenen Curvenstücke bis zu demselben, so ergiebt der Abstand der beiden so gefundenen Curven bei der Schmelztemperatur¹⁾ den gesuchten Volumensprung, welcher sich dann in Kubikcentimeter pro Gramm umrechnen lässt.

Die Methode hat die Annehmlichkeit, dass zur Constantenbestimmung weder die Kenntniss der Menge der Füllflüssigkeit, noch auch die des Ausdehnungscoefficienten nöthig ist, noch auch die des Ausdehnungscoefficienten des Elementes in fester oder flüssiger Form.

Die Ablesungen der Oberflächenstände geschahen unter möglichster Vermeidung eines parallactischen Fehlers mittels einer schwach vergrößernden Lupe. Rasche Aenderungen des Oberflächenstandes wurden ebenfalls möglichst vermieden.

1) In den folgenden Tabellen ist die abgelesene Temperatur mit der aus der Calibrirung des Thermometers sich ergebenden Correction angegeben. Nicht berücksichtigt ist die Correctur, die der aus dem Bade herausragende Quecksilberfaden nöthig machen würde, um die wahre Temperatur des Bades zu erhalten. (Das Thermometer tauchte im allgemeinen bis 100° in das Bad, bei Wismuth und Thallium bis 150°. Da die genaue Bestimmung dieser Correction schwierig ist, so ist es ein sehr wesentlicher Vortheil der vorliegenden Methode, dass, wie leicht ersichtlich, zur Bestimmung der Constanten nur die Kenntniss der relativen Lage des Schmelzpunktes im Curvenzuge nöthig ist, falls nur, wie es in der Regel der Fall ist, wenn das Thermometer seinen Platz nicht ändert, die letztere Correction mit dem Temperaturüberschusse über 100° resp. 150° gleichmässig zu- und abnimmt. Dies gilt um so mehr, als die Aenderung des Curvenabstandes in dem in Betracht kommenden Temperaturintervall meistens keine sehr bedeutende ist. Freilich begiebt man sich bei einer derartigen Temperaturbestimmung der Möglichkeit, aus den Ablesungen auf das Verhältniss der Ausdehnungscoefficienten sichere Schlüsse zu ziehen; hierfür sind aber ohnehin die für die Constantenbestimmung günstigen Dilatometerverhältnisse wenig geeignet.

Es bezeichnet:

- g die Menge des Elementes in Gramm,
 v das einem Scalentheile entsprechende Rohrvolumen in Kubikcentimetern bei 20° C.,
 s das specifische Gewicht der Füllflüssigkeit,
 D die Dauer der Ablesungen,
 T die relative Schmelztemperatur,
 A den Volumensprung in Scalentheilen.

Natrium.

$$g = 7,83 \text{ g. } v = 0,00432 \text{ ccm.}$$

Füllflüssigkeit Paraffinum liquidum $s = 0,877$ bei 20° .

	Scalenth.			Scalenth.	
71,5°	23,0	fest	93,0°	42,2	flüssig
47,0	4,8		126,5	116,9	
58,5	14,6		108,5	103,4	
66,5	21,1		99,0	94,8	
76,0	28,4		84,0	84,3	fest
87,0	37,4	flüssig	108,5	103,7	
90,0	40,4		145,5	131,2	

$$T = 97^{\circ}. A = 48 \text{ Scalentheile. } k_1 = 0,0264 \text{ ccm.}$$

Zinn.

$$1. g = 59,825 \text{ g. } v = 0,0887 \text{ ccm.}$$

Füllflüssigkeit Olivenöl $s = 0,915$ bei 20° .

	cm			cm	
97,0°	12,20	fest	245,5°	19,17	fest
116,5	12,76		251,5	19,28	
145,5	13,37		227,5	18,69	
171,0	13,89		220,0	15,05	
190,5	14,35		244,5	19,10	flüssig
202,0	14,59		203,0	14,58	fest
206,5	14,71		224,0	15,17	
210,5	14,79		223,5	15,17	flüssig
220,5	15,04		239,5	18,87	fest
228,0	18,71	flüssig	176,0	13,89	

$$D = 6\frac{1}{4} \text{ Stunden. } T = 225^{\circ}. A = 3,50 \text{ cm. } k_1 = 0,00387 \text{ ccm. } ^2)$$

1) Voraussetzung ist gleichmässige Ausdehnung bis zum Schmelzpunkte, welche streng genommen nach Hagen (Verh. der phys. Gesellschaft zu Berlin 1882 Nr. 13) nicht stattfindet, vielmehr steigt die Curve für festes Natrium zwischen 95° und 97° sehr rasch an.

2) Da das Steigrohr hier nicht von dem Mantel umgeben war, so machte sich eine Correctur nöthig, unter der Annahme constanten Temperaturgefälles im herausragenden Oelfaden.

2. $g = 73,735$ g. $v = 0,00434$ ccm.

Dieselbe Füllflüssigkeit.

	Scalenth.			Scalenth.	
215,5°	58,2	fest	166,5°	31,5	flüssig
170,5	34,0		250,0	150,5	
196,0	47,1		234,0	139,3	
219,5	60,6	fest	220,0	63,4	fest
205,0	52,3				

$D = 2\frac{3}{4}$ Stunden. $T = 225^\circ$. $A = 66,5$ Scalentheile.

$k_\lambda = 0,00393$ ccm (mit Berücksichtigung der Glasdilatation).

3. $g = 73,735$ g. $v = 0,00434$ ccm.

Etwas mehr von derselben Füllflüssigkeit.

	Scalenth.			Scalenth.	
159,8°	8,4	fest	111,0°	- 13,8	fest
201,0	30,5		210,0	35,5	
208,5	34,5		244,0	121,6	
222,0	41,9	flüssig	248,5	124,7	flüssig
250,5	124,9		258,0	131,0	
236,0	115,6		231,0	113,4	
216,5	38,8	fest	184,0	21,4	fest
241,5	120,1				

$D = 4\frac{1}{4}$ Stunden. $T = 225^\circ$. $A = 66,0$ Scalentheile.

$k_\lambda = 0,00390$ ccm (mit Berücksichtigung der Glasdilatation).

Als Mittel der drei Werthe:

$k_\lambda = 0,00390$ ccm.

In Figur 2 sind die Ablesungen des dritten Versuches eingetragen. Dabei ist zu den Temperaturen als Abscissen der abgelesene Oberflächenstand durch Kreuzchen markirt, und diese dann durch zwei Curvenzüge verbunden. Die Länge AB gibt den gesuchten Volumsprung. (Ebenso sind die übrigen Figuren für die Erläuterung der Volumverhältnisse zu verstehen.)

Kalium.

Die Volumverhältnisse des Kaliums sind schon von E. Hagen (l. c.) eingehend untersucht worden. Da bei demselben vor dem Schmelzen eine sehr rasche Volumzunahme, beginnend bei 50° , eintritt, so ist hier eine eigentliche Constante nicht ohne weiteres angebbar. Denkt man sich aber den regelmässigen Volumverlauf über 50° bis zum Schmelzpunkte fortgesetzt, so erhält man auch für Kalium wenigstens

angenähert einen mit den Constanten der übrigen Elemente vergleichbaren Constantenwerth.

Füllflüssigkeit Petroleum $s = 0,792$ bei 20° . $v = 0,00423$ ccm.

1. $g = 1,77$ g.

	Scalenth.		Scalenth.
22°	4,4	65,5°	33,1
31	7,6	58	23,9
34	8,9	55	20,9
33	8,4	51	17,2
48	14,9	39	10,9
55	20,3	32	7,7
59	24,5	30,5	7,2
62	31,2	29	6,8
79	39,3	79	38,5
73,5	36,2	87,5	42,5

2. $g = 3,53$ g.

	Scalenth.		Scalenth.
30,0°	18,6	65,5°	68,9
39,5	24,2	63,8	67,8
41,5	25,3	37,5	24,0
47,0	29,0		

Die Werthe der ersten Reihe sind zum Theil in Fig. 3 eingetragen.

Aus beiden Versuchsreihen findet sich:

$$(k_1 = \text{ca. } 0,030 \text{ ccm}).$$

Rubidium.

$g = 0,110$ g. $v = 0,00715$ ccm.

Füllflüssigkeit Petroleum $s = 0,789$ bei 18° .

1.	Summe ¹⁾ d. Standh.	2.	Summe d. Standh.	3.	Summe d. Standh.
10,3°	7,04 cm	9,3°	6,94 cm	10,2°	6,99 cm
13,8	7,19	18,3	7,60	28,1	8,17
24,9	7,97	31,2	8,39	35,0	8,67
36,0	8,72	38,5	8,89	38,2	8,90
37,5	8,83	39,4	8,96	41,9	9,27
39,8	9,00	38,1	8,90	42,2	9,30
42,0	9,33	42,8	9,37	45,5	9,63
41,2	9,28	41,7	9,32		
43,5	9,46	44,0	9,50		
		50,0	9,96		

$d = 0,21$ cm. $T = \text{ca. } 40^\circ$ ²⁾. $k_1 = 0,014$ ccm.

1) Das verwendete Dilatometer besass zwei gleiche Steigrohre.

2) Eine genauere Beobachtung des Verhaltens zwischen 38° und 40° zeigte ein rasches Anwachsen des Volumens des Rubidiums in diesem Intervall.

Wismuth und Thallium.

Als Füllflüssigkeit diente Olivenöl vom specifischen Gewichte 0,9108 bei 23°. Die Anwendung des Oeles bei so hohen Temperaturen stösst, wie schon Hr. E. Wiedemann und Hr. Vicentini bemerkt haben, auf zum Theil nicht vollständig zu beseitigende Schwierigkeiten. Selbst mehrmaliges Auspumpen und längeres Sieden des Oeles vor Verwendung im Dilatometer verhindert nicht, dass bei Temperaturen über 280° eine stetige Gasbläschenentwicklung an der Metalloberfläche stattfindet; im allgemeinen ist dieselbe sogar ziemlich stürmisch. Vicentini hat es daher vorgezogen, andere Methoden zur Bestimmung der Volumänderung bei so hohen Temperaturen anzuwenden. Wenn sich auch die erwähnte Fehlerquelle nicht ganz beseitigen liess, so glaubte ich doch, bei den sonstigen Vorzügen der Methode mit Füllflüssigkeit und der leichten Oxydirbarkeit von Wismuth und Thallium, dieselbe trotzdem anderen vorziehen zu dürfen. Die Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt. Zunächst wurden nur geringe Mengen Metall verwendet. Dann wurde die Höhe der Oelsäule möglichst gering gemacht (2—3 cm), um eine bedeutende Vergrösserung aufsteigender Gasbläschen bei geringer werdendem Drucke möglichst zu umgehen. Ausserdem wurde der Durchmesser des Steigrohres möglichst gross gewählt (ca. 2 mm). Dadurch wird verhindert, dass sich die aufsteigenden Bläschen im Steigrohre, bevor sie die Oeloberfläche erreichten, anstauten und so den Oelfaden zerreißen konnten. Wurde nun auf hohe Temperaturen erhitzt, so verlief die Gasbläschenentwicklung unter günstigen Umständen, welche allein eine Ablesung gestatteten, so, dass ein oder mehrere regelmässige Perlenschnüre winziger aufsteigender Bläschen entstanden, welche auf den Oberflächenstand des Oeles keinen wesentlichen Einfluss ausübten.

Die Ablesungen der zweiten Beobachtungsreihe sind zum Theil in der Fig. 4 eingetragen.

Die Curve zeigt also die Ausdehnung von Wismuth und Oel, welch letztere eine continuirliche Function der Temperatur ist. Die Figur lässt daher, ausser der Volumenverminderung des Wismuths beim Schmelzen, die schon von Vicentini hervor-

gehobene bemerkenswerthe Thatsache erkennen, dass flüssiges Wismuth einen unverhältnissmässig grösseren Ausdehnungscoefficienten besitzt als festes. Dieser Umstand, sowie die Frage, ob flüssiges Wismuth ein Dichtemaximum besitzt, hat mehrere Untersuchungen veranlasst. Vgl. die diesbezüglichen Referate Beibl. 16. p. 15 u. 16. Aus bereits erörterten Gründen kann ich meine Beobachtungen in dieser Frage nicht als ausschlaggebend ansehen.

Wismuth.

1. $g = 17,042$ g. $v = 0,01381$ cem.

	Scalenth.			Scalenth.	
19°	6,8	fest	277°	22,53	erstarrt
117	13,89		289	23,90	
150,5	15,57		290	24,00	
147,5	15,33		283	23,29	
148	15,42		284	23,36	
150,5	15,58		277	22,64	
149,5	15,49		267	21,63	
193,0	19,06		266	21,47	
195	19,29		264,5	21,32	
196	19,40		264	21,29	
227,5	22,12		259,5	20,88	
227	22,01		247,5	23,79	
247,5	23,80		247	23,76	
249	23,96		18,5	5,67	
277,5	22,57	geschm.			

 $D = 4\frac{1}{2}$ Stunde. $T = 259$ bis 260° . $A = -4,12$ Theilstriche. $k_\lambda = -0,00336$ cem (mit Berücksichtigung der Glasdilatation).2. $g = 28,483$ g. $v = 0,01431$ cem.

	Scalenth.			Scalenth.	
24,9°	1,80	schmilzt	277,0°	11,02	erstarrt
159,5	9,18		276,0	10,84	
165,5	9,62		274,0	10,68	
178,5	10,52		272,5	10,53	
236,5	14,56		270,8	10,39	
235,0	14,43		269,5	10,29	
251,0	15,46		268,5	10,13	
253,5	15,57		266,5	9,94	
255,0	15,65		266,0	9,92	
258,5	15,90		265,0	9,77	
284,0	11,74		263,5	9,67	
287,0	12,04		261,5	9,53	
288,0	12,05		260,7	9,51	
279,5	11,23		259,0	9,70	

 $D = 3\frac{1}{2}$ Stunde. $T = 260^\circ$. $A = -6,72$ Scalenth. $k_\lambda = -0,00340$ cem (mit Berücksichtigung der Glasdilatation.)

Thallium.

1. $g = 14,59$ g. $v = 0,01445$ ccm.

Scalenth.		Scalenth.	
20,0°	0,26	256,5°	9,43
116,0	3,54	259,5	9,55
123,5	3,80	263,0	9,7
127,0	4,05	274,0	10,2
162,0	5,32	278,5	10,4
166,0	5,50	282,0	10,6
245,0	8,80	285,0	10,8
269,5	10,00	289,0	11,0
185,0	6,60	294,0	11,25
222,5	7,70	295,5	11,36
232,5	8,20	308,0	13,8
238,0	8,50	310,0	13,9
243,0	8,75	30,0	0,6
247,5	8,98		

} schmilzt

$D = 3\frac{1}{4}$ Stunde. $T = 290^\circ$. $A = 2,65$ Scalentheile. $k_z = 0,00262$ ccm.

2. $g = 13,89$ g. $v = 0,01450$ ccm.

Scalenth.		Scalenth.	
34°	- 0,7	299°	11,9
150	+ 3,1	298	11,8
140	2,7	292	11,50
220	5,8	291	11,45
231	6,42	281	8,5
242	6,83	270	8,0
262	7,6	261	7,6
297	11,8	137	2,60
298	11,87		

fest

flüssig

$D = 2$ Stunden. $T = 290^\circ$. $A = 2,60$ Scalentheile. $k_z = 0,00271$.

Im Mittel $k_z = 0,0027$ ccm, wobei die Glasdilatation unberücksichtigt bleiben kann.

Dilatometer für J. Br—Zn. Pb. Te.

An einen länglichen Glasballon wurde ein 5 bis 7 cm langes ziemlich weites Steigrohr (die lichte Weite desselben betrug aus praktischen Gründen durchgehends mehr als 2 mm) angeschmolzen, an dieses wieder ein trichterförmiges weites Glasrohr. Durch dasselbe wurde das zu untersuchende Element in flüssiger Form eingegossen. Längs des Steigrohres

war eine Scale unverschieblich befestigt. Für Zn, Pb und Te diente als Scala ein 5 cm langes starkes Eisenband, in das von 2 zu 2 mm $\frac{1}{2}$ mm tiefe Theilstriche scharf eingerissen waren, welche bei seitlicher Beleuchtung, selbst wenn die Scala rothglühend wurde, deutlich sichtbar blieben.

Das Dilatometer wurde ohne Füllflüssigkeit benutzt. Dabei ist Folgendes zu berücksichtigen. Wird das zu untersuchende Element durch einfaches Abkühlen zum Erstarren gebracht, so erstarrt der Theil im Steigrohre früher als die übrige Masse völlig auskrystallisirt ist. Da es meist leicht ist, das flüssige vom erstarrten Elemente durch ihre verschiedene Färbung und Spiegelung zu unterscheiden, so wurde folgendermassen verfahren:

Bei Jod: Nachdem das Jod im Oelbade geschmolzen war, wurde die Aenderung des Oberflächenstandes mit der Temperatur für das flüssige Element bestimmt. Hierauf wurde in der Weise abgekühlt, dass mittels einer Pipette kaltes Oel in den unteren Theil des Bades gebracht wurde. Beginn im Ballon die Auskrystallisation, so wurde ihr Fortschreiten nach oben durch Nachlassen heissen Oeles mittels der Pipette regulirt. Nach Beendigung der Erstarrung wurde das den Ballon mit seiner Kugel berührende Thermometer abgelesen, desgleichen der Stand der Jodoberfläche.

Bei Brom wurde dasselbe durch allmähliches Eintauchen in eine Eis-Salz-Kältemischung erreicht.

Bei Zink, Blei und Tellur tauchte das Dilatometer frei in ein cylindrisches Gefäss aus starkem Schwarzblech, so dass die Flamme des Heizbrenners den Ballon nur durch Strahlung der Innenwände des Cylinders erwärmte. Dadurch wurde eine zu ungleichförmige und ungleichmässige Erwärmung möglichst vermieden. Nach Füllung des Ballons und möglichster Entfernung aller Luftbläschen wurde die Flamme des Heizbrenners so klein gedreht, dass nicht zu tief unter dem Schmelzpunkte ein Constantwerden der Temperatur des Ballons zu erwarten war. Während sich so das Metall langsam abkühlte, wurde der in dem Steigrohre befindliche Theil mittels eines zweiten Bunsenbrenners vorsichtig nachgewärmt. Hierdurch wurde wiederum erreicht, dass das Erstarren von unten herauf stattfand. Wurde nun nach gleichen Zeiten der Oberflächenstand

abgelesen, so sank derselbe langsam, bis bei beginnendem Erstarren ein rasches, oft momentanes Fallen begann. Der Punkt, wo dieses beginnt, gibt den Stand der Oberfläche für das flüssige Element beim Schmelzpunkte.

Sehr schwierig ist es, für das feste Element eine brauchbare, d. h. möglichst ebene Oberfläche im Steigrohre zu erhalten. Durch Ansehen überzeugte ich mich, ob dieselbe glatt war und keine wesentliche kraterförmige Vertiefung zeigte.

Aus der Differenz beider Ablesungen berechnet sich dann die gesuchte Volumenänderung.

Im allgemeinen wird bei derartigem Verfahren im Augenblicke, wo die Gesamtmasse eben erstarrt ist, der unterste Theil derselben schon auf tiefere Temperaturen als den Erstarrungspunkt gesunken sein. Man erkennt leicht, dass, falls nur das Fortschreiten des Erstarrens mit der nöthigen Vorsicht geleitet wurde, dieser Umstand bei Berechnung des Volumensprunges nicht beachtet zu werden braucht. Denkt man sich z. B. eine Röhre, gefüllt mit flüssiger Masse in ein Bad getaucht und von unten gekühlt, so dass in dem Bade ein grosses Temperaturgefälle entsteht, dabei aber in Horizontalebene gleiche Temperaturen herrschen, so wird das Erstarren der Flüssigkeit in der Röhre von unten nach oben fortschreiten, die erstarrende Oberfläche aber die flüssige, im oberen Ende befindliche Masse wie eine Dichtung vor dem Eindringen in die durch die Contraction der festen Masse entstehenden Sprünge hindern; dieselbe wird sich vielmehr von den Wänden losreißen, ohne dass sich der Zwischenraum füllen kann. Die Zusammenziehung des unteren Theiles hat also — besonders da es sich nicht um grosse Temperaturunterschiede handelt — auf die Lage der oberen Grenzfläche keinen Einfluss.

Dass sich die erstarrende Masse im wesentlichen so verhält wie eben gesagt, lehrt gerade bei den Versuchen mit Jod der Augenschein. Man sieht, nachdem die Masse erstarrt ist, den im Rohre befindlichen Theil am Glase haften, während die abwärts befindliche Masse sich zum Theil von den Wänden losgerissen hat.

Brom.
 $v = 0,0965 \text{ ccm.}$

g		Abgelesener Sprung in cm	Sprung bezogen auf $-7^\circ (=d)$	daraus k_1
9,445	16° bis 0°	0,56		0,0
9,445	16 " - 7	5,87	5,06	517
9,445	- 7 " 16	5,79	4,98	509
9,445	16 " - 7	5,85	5,04	515
9,445	- 7 " 15	5,78	5,00	511
9,56	16 " 0	0,56		
9,56	16 " - 7	5,84	5,03	508
9,56	- 7 " 15	5,81	5,00	505

Es folgt als Mittel: $k_1 = 0,0511 \text{ ccm.}$

Jod.
 $v = 0,0965 \text{ ccm.}$

g		Abgelesener Sprung in cm	Sprung bezogen auf $+113^\circ (=d)$	daraus k_1
12,29	146° bis 132°	0,29		0,0
12,29	132 " 113	5,98	5,59	439
12,50	126 " 116	0,24		
12,50	123 " 113	5,89	5,65	436
12,50	113 " 123	5,79	5,55	429
12,50	123 " 113	5,82	5,58	431
12,50	113 " 123	5,89	5,65	436

Als Mittel: $k_1 = 0,0434 \text{ ccm.}$

Zink.

Die Ablesungen des jeweiligen Standes der Metalloberfläche wurden durch die an den Wänden haftende Oxydhaut sehr erschwert. Das Dilatometer bestand aus schwerschmelzbarem Kaliglas.

1. 41 gr Zn ergaben $k_1 = 0,0112 \text{ ccm.}$

2. $g = 44,93 \text{ g.}$ $v = 0,2620 \text{ ccm.}$

Nach dem Erstarren wurde kurz unterhalb der Zinkoberfläche, bei einer bestimmten Marke, Steigrohr und Zinkern durchgeschnitten, und das Volumen des abgeschnittenen kleinen Zinkstiftes bestimmt. Der gesuchte Volumensprung war dann gegeben als Differenz des Rohrvolumens vom Stand des flüssigen Zinks bis zur Marke, und dem Volumen des abgeschnittenen Stiftes. (Das spezifische Gewicht des festen Zinks betrug bei

23° 7,12.) Es ergab sich so die Contraction zu 443 cmm. Daraus folgt $k_1 = 0,00987$ ccm.

Im Mittel: $k_1 = 0,0105$ ccm.

Blei.

Auch hier beeinträchtigte die Bildung einer an Glas haftenden Oxydschicht die Sicherheit der Ablesungen wesentlich.

Es ergaben

10,59 g Pb k_1 zu 0,0035 und 0,0033 ccm;

9,70 g Pb k_1 zu 0,0031; 0,0038 und 0,0035 ccm.

Im Mittel: $k_1 = 0,0034$ ccm.

Die Besprechung des Tellurs, welches mit demselben Dilatometer untersucht wurde, folgt erst im zweiten Abschnitte.

Dilatometer für Sb, Cd und Al.

Eine genaue Bestimmung hätte bei unserer mangelhaften Kenntniss der übrigen Constanten der Stoffe bei hohen Temperaturen eine Fülle äusserst zeitraubender Voruntersuchungen vorausgesetzt, so dass dieselbe vorläufig unterbleiben musste.

Als zweckmässig erwies sich nach einer ganzen Reihe unbrauchbarer Formen ein Dilatometer folgender Art. In einen massiven Eisencylinder *C* war ein unten abgerundetes cylindrisches Loch gebohrt; die übrig bleibende Wandstärke betrug 3 mm. Der obere Rand war glatt abgedreht, und auf ihn passte ein aus einem Stück gedrehter Deckel *D* fest auf, dessen Gestalt aus Fig. 5 ersichtlich ist. Derselbe wurde durch die sehr starken Eisenbänder *B* und *B'* mittels der Schrauben *S* auf das Gefäss *C* möglichst fest aufgepresst, so dass das Dilatometer selbst eingegossenes Wasser nicht durchlaufen liess. Hierauf wurde alles bis auf den Steigcylinder (welcher oben ebene Ränder besass), in Lehm gepackt und einer starken Gebläseflamme ausgesetzt, und zwar vor einem grossen Ziegelsteine, um eine gleichmässige Erwärmung zu erzielen.

War das Dilatometer längere Zeit genügend erhitzt, so wurde das zu untersuchende Metall in flüssigem Zustande mittels eines Eisentrichters vorsichtig eingegossen, bis oben eine über den Dilatometerrand hervorragende Kuppe sichtbar war. Nun wurde so weit erhitzt, dass das Innere und das

ganze Dilatometer mehr als die Schmelztemperatur des eingegossenen Elementes besass. Dann wurde durch stossweises Erschüttern und durch Ausfahren des Dilatometerinneren mittels eines Eisendrahtes möglichst dafür gesorgt, dass alle etwa an den Wänden haftenden Luft- oder Gasblasen entfernt wurden. (Bei Aluminium und Cadmium kann man sich hiervon nach Beendigung des Versuches überzeugen, da sich der erkaltete Kern bei diesen Elementen leicht aus dem Dilatometer herausnehmen lässt.) Hierauf wurde die Stichflamme nur gegen den aus dem Lehm herausstehenden Stutzen gerichtet. Dann wurde ein dünner Eisendraht von jeweiliger Zimmertemperatur einen Augenblick in die Schmelze getaucht und dies so oft wiederholt, bis beim Herausziehen an demselben Metall hängen geblieben war. Hatte ich mich so überzeugt, dass die Temperatur des Metalles die Erstarrungstemperatur nicht mehr wesentlich überschritt, so wurde mittels eines vorgewärmten Eisenplättchens die hervorragende Metallkuppe eben abgestrichen. Da die Stichflamme jetzt nur noch gegen den oberen Theil des Gefässes gerichtet war, so wurde erreicht, dass die Erstarrung unten begann und von da allmählich nach oben fortschritt. Dabei sank dann die Metalloberfläche langsam in den Stutzen hinein, bis die ganze Masse erstarrt war. Der aus dem entstandenen Hohlraume zu ermittelnde Werth für den Volumensprung dürfte freilich bei dieser rohen Temperaturbestimmung etwas zu gross sein, jedoch ist zu bemerken, dass in die Correction nur die Differenz der Ausdehnungscoefficienten des eisernen Gefässes und des flüssigen Metalles eingehen würde. Der Fehler dürfte daher 5 Proc. kaum überschreiten. Schliesslich wurde das Dilatometer von unten nach oben fortschreitend abgekühlt, um ein Losreissen des Metallkernes im Stutzen möglichst zu vermeiden.

Es ergab sich bei 20°, ausgewerthet mit Quecksilber (durch Abstreichen), das Volumen des

Dilatometers für Cd zu 9,190 ccm und 9,191 ccm,

Dilatometers für Sb und Al zu 11,043 und 11,044 ccm.

Mit Wasser ausgewerthet ergab sich bei 20° das Volumen des

Dilatometers für Sb und Al zu 11,046 ccm.

Man sieht, dass durch Abstreichen recht gut übereinstimmende Werthe erhalten werden.

Nimmt man den mittleren linearen Ausdehnungscoefficienten des Eisens nach Fizeau zu 0,00001228 an, so berechnet sich das Volumen der Dilatometer im Mittel bei den entsprechenden Schmelzpunkten:

Dilatometervolumen für Cd bei 320°; 9,293;

" " Al " 720°; 11,331;

" " Sb " 460°; 11,223.

Hieraus und aus den Metallmengen im Dilatometer lässt sich auch das specifische Gewicht (s_d) des flüssigen Elementes in der Nähe seines Erstarrungspunktes berechnen.

Die Auswerthung der erhaltenen Volumencontraction war sehr einfach bei

Antimon.

Nach vollständiger Abkühlung wurden Dilatometer und Antimon, dann Dilatometer-Antimon und ein Deckgläschen, das die Dilatometeröffnung gerade zudeckte, gewogen. Dann wurde die entstandene Vertiefung mit destillirtem Wasser sorgfältig gefüllt, das Deckgläschen auf den ebenen Rand des Stutzens fest aufgedrückt, das hervorquellende Wasser gut aufgetrocknet und dann gewogen.

Es ergab sich:

Dilatometer	132,19 g	
Antimon	71,947 g	71,929 g
Wasser	0,162 „	0,156 „

Da der Ausdehnungscoefficient des festen Antimons kleiner ist als der des Eisens, so reisst sich der Antimone Kern nach dem Erstarren beim Abkühlen von den Wänden nicht los (im Gegensatz zu Cadmium und Aluminium); das Gewicht des Wassers gibt also hier ohne weiteres die Volumencontraction. Der Werth der Constanten ergibt sich zu 0,00225 und 0,00217 ccm im Mittel

$$k_d = 0,0022 \text{ ccm.}$$

Der Umstand, dass der entstandene Hohlraum bei Erstarrungstemperatur grösser war als bei Zimmertemperatur, kann vernachlässigt werden.

Weiter fand sich das specifische Gewicht

$$s \text{ bei } 20^{\circ} = 6,62;$$

$$s'_1 = 6,410 \text{ und } 6,409.$$

Berechnet man hieraus mittels der Formel für die Ausdehnung des festen Antimons nach Matthiessen den Volumensprung bei 460° , so erhält man in guter Uebereinstimmung $k_1 = 0,0020$ ccm.

Cadmium.

Das Losreissen des Metallkernes erschwerte hier und für Aluminium die Auswerthung des Volumensprunges.

1. Mit einem einfacheren eisernen Dilatometer ergaben 44,02 gr Cd $k_1 = 0,0062$ ccm. Der entstandene Hohlraum wurde dabei durch Kitt von bekanntem specifischen Gewichte ausgewerthet.

2. Hier und im nächsten Versuche wurde ein Dilatometer wie das Eingangs beschriebene benutzt, nur fehlte der Stutzen. Das Volumen desselben ist weiter oben angegeben. Nach Abkühlung eingeführtes Wasser* füllte nicht nur den gesuchten Hohlraum, sondern auch den entstandenen Zwischenraum zwischen Dilatometer und Kern. Zieht man dessen Volumen, berechnet mittels der Ausdehnungscoefficienten nach Fizeau, vom Volumen der zur Füllung nöthigen 0,625 gr Wasser ab, so erhält man als Volumensprung 0,480 ccm. Die Cadmiummenge betrug 72,082 gr k_1 also 0,0065 ccm.

3. Ein massiver Eisencylinder von 0,791 cm Durchmesser bei 20° (also fast genau passend in die Dilatometeröffnung = 0,8 cm) wurde auf mehr als 320° erhitzt. War das Dilatometer mit flüssigem Cadmium gefüllt und abgestrichen, so wurde bei beginnender Contraction der Eisencylinder in das Cadmium allmählich tiefer und tiefer getaucht. Durch vorsichtiges Nachwärmen wurde erreicht, dass nach vollendeter Erstarrung das Cadmium gerade das Dilatometer füllte. Dabei tauchte dann der Eisencylinder mit 0,472 ccm (bei 20°) Volumen in das Dilatometer ein.

Die verwendeten 74,12 g Cd ergaben also $k_1 = 0,0064$ ccm. Im Mittel $k_1 = 0,0064$ ccm.

Weiter berechnet sich

$$s = 8,62 \text{ bei } 18^{\circ},$$

$$s'_1 = 7,972 \text{ und } 7,977.$$

Aluminium.

Wegen der durch die hohe Temperatur veranlassten Schwierigkeiten konnten unter einer ganzen Anzahl nur zwei brauchbare Schmelzen erhalten werden.

Verwendet wurden 27,498 g und 27,479 g Aluminium.

Die Auswerthung des Hohlraumes durch Quecksilber ergab 0,492 ccm und 0,496 ccm. Daraus berechnet sich $k_1 = 0,01789$ ccm und 0,01805 ccm.

Da die Aluminiumoberfläche doch nie ganz eben ist, so ist es wohl möglich, dass die Auswerthung mit Quecksilber zu kleine Werthe gibt. Im ersten Versuch, wo sich das Aluminium von den Wänden des Stutzens kaum losgerissen hatte, waren weiter zur Füllung des Hohlraumes mit Wasser 0,559 g nöthig; nach einiger Zeit aber schon 0,589 g, da sich das Wasser in die Zwischenräume zwischen Aluminiumkern und Dilatometer hineinzog. Der Volumensprung betrug also weniger als 0,559 ccm; im zweiten Versuch ergaben sich erst 577, dann mehr Gramm Wasser. k_1 ist also kleiner als 0,0203 resp. 0,0210 ccm.

Im Mittel $k_1 = 0,019$ ccm. Schliesslich fand sich

$$s = 2,70 \text{ bei } 20^\circ,$$

$$s'_1 = 2,427 \text{ und } 2,425.$$

Ehe ich zum zweiten Theile übergehen kann, muss ich noch bemerken, dass die Art der Constantenbestimmung, wie sie für Br, J, Zn, Pb, Te, Sb, Cd und Al angewendet wurde, von der Voraussetzung ausgeht, dass bei diesen Elementen vor dem Schmelzen ein Erweichen (wie z. B. bei Kalium) nicht stattfindet. Diese Bedingung dürfte erfüllt sein; für Aluminium scheint mir ein anderes Verhalten immerhin nicht ausgeschlossen.

II.

War schon beim Kalium eine Constante in dem Sinne wie bei den übrigen Elementen nicht ohne weiteres angebbar, so zeigen die noch zu besprechenden Elemente Tellur, Schwefel und Selen Volumenverhältnisse, welche eine genauere Definition der Constanten nöthig machen. Indem ich eine diesbezügliche Betrachtung der Besprechung dieser Elemente vorausschicke, will ich hier zugleich auch die Gründe anführen, welche mich

veranlassten, von der bisher gebräuchlichen Angabe der relativen Volumenänderung keinen Gebrauch zu machen.

Nimmt man zunächst an, die in Rede stehende Volumenänderung finde in voller Strenge (was in Wirklichkeit niemals oder nur ausnahmsweise der Fall ist) bei einer bestimmten Temperatur λ sprungweise statt, so setzt die praktische Ermittlung der relativen Volumenänderung zwei experimentelle Operationen voraus; erstens die directe oder indirecte Bestimmung des specifischen Gewichtes s_λ (oder aber des specifischen Volumens) im festen Zustande bei der Schmelztemperatur; zweitens die Kenntniss der beim Schmelzen stattfindenden, auf die Gewichtseinheit bezogenen absoluten Volumenvermehrung. Die letztere Constante heisse k_λ . Dann folgt die fragliche relative Volumenänderung

$$(1) \quad \frac{\Delta V}{V_\lambda} = k_\lambda s_\lambda$$

oder das hundertfache in procentischer Ausdrucksweise. Ferner findet sich noch die Beziehung, dass, falls s'_λ das specifische Gewicht des Körpers in flüssiger Form bei Schmelztemperatur bedeutet,

$$(2) \quad k_\lambda = \frac{1}{s'_\lambda} - \frac{1}{s_\lambda}.$$

Man erkennt schon hieraus sofort, dass der Grösse k_λ eine selbständige Bedeutung zukommt.

Die Ermittlung der specifischen Gewichte ist eine Frage für sich.

Aber abgesehen von dieser mehr praktischen Erwägung ist leicht zu erkennen, dass der Grösse k_λ auch in anderer Weise eine wissenschaftliche Berechtigung zukommt, insofern sie zu anderweitigen, physikalisch selbständigen Begriffen führt. So gibt das Product der Ausdehnungsconstanten mit dem Atomgewichte die relative Ausdehnung des von einer gleichen Anzahl Atomen erfüllten Raumes; oder: Die beim Schmelzen geleistete äussere Arbeit A ist, bei der in der Wärmelehre gebräuchlichen Beziehung auf die Gewichtseinheit der Stoffe, ausgedrückt im (cm g sec) System, falls B den Luftdruck pro Quadratcentimeter bedeutet:

$$A = B \cdot k_\lambda,$$

d. h. k_λ gibt ohne weiteres an, wieviel äussere Arbeit gleiche Gewichtsmengen verschiedener Stoffe bei gleichem Luftdruck beim Schmelzen leisten etc.

Nun geht aber die Verflüssigung unter Umständen bei verschiedenen Temperaturen vor sich (Ueberkühlung, Ueberhitzung). Diese Thatsachen, sowie die noch zu besprechenden lassen sich ungezwungen in den Kreis der voranstehenden Erwägungen in folgender Weise einbeziehen.

Man kann jedenfalls, wenn (oder solange) reine Zustände bestehen, sodass das Volumen eine ganz bestimmte Function der Temperatur ist, dasselbe ausdrücken durch

$$V_i = f'(t) \text{ für den flüssigen,}$$

$$V_i = f(t) \text{ für den festen Zustand.}$$

Dann beträgt der Sprung, d. h. der Volumenunterschied bei der Temperatur t

$$k_i = f'(t) - f(t).$$

k ist also eine Function von t . Die V bedeuten immer *specifische Volumina*.

Nimmt man insbesondere an, die Ausdehnung der reinen Zustände sei (wie es bei den Elementen wohl der Fall sein dürfte) ausdrückbar durch den Formeltypus:

$$(3) \quad V_i = V_0(1 + \alpha t + \beta t^2 + \dots)$$

für die feste,

$$(4) \quad V_i' = V_0'(1 + \alpha' t + \beta' t^2 + \dots)$$

für die flüssige Form, so kann man das Volumen des flüssigen Körpers auch darstellen durch

$$(5) \quad V_i' = V_0(1 + \alpha t + \beta t^2 + \dots) + k_i,$$

wobei dann bedeutet

$$k_i = V_i' - V_i = V_0' - V_0 + (V_0'\alpha' - V_0\alpha)t + \dots$$

Für die Schmelztemperatur λ besteht ein bestimmtes k_i , nämlich k_λ . Mit Einführung dieser „Constanten“ lässt sich die Gleichung (5) überführen in die Gleichung

$$(6) \quad \begin{cases} V_i' = V_0(1 + \alpha t + \beta t^2 + \dots) \\ \quad + k_\lambda(1 + a(t - \lambda) + b(t^2 - \lambda^2) + \dots) \end{cases}$$

Die Coefficienten a und b haben die Werthe

$$a = \frac{V_0' \alpha' - V_0 \alpha}{k_\lambda}; \quad b = \frac{V_0' \beta' - V_0 \beta}{k_\lambda} \text{ etc.}$$

Dieses sind in der That constante Zahlenwerthe; es kommen also in der Gleichung ausser t nur constante Grössen vor.

In vielen Fällen gehen bei der Temperaturerhöhung auch anderweitige moleculare Zustandsänderungen (Allotropien, Modificationen) als das Schmelzen vor sich. Gesetzt, es liesse sich jede dieser Modificationen bei allen Temperaturen rein erhalten, so könnte auch für jede derselben eine Volumenformel nach dem Typus (3) und (4) aufgestellt werden. Würden dann bestimmte Uebergangstemperaturen λ_1, λ_2 etc. von einer in die andere Form bestehen, mit den zugehörigen Uebergangsconstanten $k_{\lambda_1}, k_{\lambda_2}$ etc., so würde, wie eine der obigen analoge Betrachtung ergibt, das Volumen aus einer Gleichung von der nachstehenden Form

$$(7) \quad \left\{ \begin{aligned} V_t &= V_0 [1 + \quad \quad \quad \alpha t + \quad \quad \quad \beta t^2 + \dots] \\ &\quad + k_{\lambda_1} [1 + a_1 (t - \lambda_1) + b_1 (t^2 - \lambda_1^2) + \dots] \\ &\quad + k_{\lambda_2} [1 + a_2 (t - \lambda_2) + b_2 (t^2 - \lambda_2^2) + \dots] \\ &\quad + \dots \end{aligned} \right.$$

für die einzelnen, einander folgenden reinen Zustände gegeben sein, wobei für jeden nächstfolgenden Zustand ein additives Glied mit dem entsprechenden Factor hinzuzunehmen ist. Derartige Verhältnisse bestehen z. B. bei Phosphor und Schwefel. Im allgemeinen wird der flüssige Zustand der letzte sein.

Diese Erwägungen rechtfertigen abermals die Ermittlung der auf die Gewichtseinheit bezogenen absoluten Volumenänderungen bei der gewöhnlichen Schmelztemperatur.

Aber der bisher vorausgesetzte *sprungweise* Uebergang bei bestimmten Temperaturen (sei es in flüssige oder andere Modificationen) besteht bekanntlich in Wirklichkeit nicht, oder nur ausnahmsweise. Der Uebergang findet jedenfalls *continuirlich* innerhalb eines bestimmten Temperaturgebietes, und wie man bei vielen Thatsachen annehmen kann, unter gleichzeitigem Auftreten verschiedener, miteinander sich mischender Modificationen statt, wie z. B. bei Kalium, Wasser u. a. m. Von einer ganz bestimmten Uebergangstemperatur ist dabei in

Wirklichkeit nicht die Rede. Die Berechtigung der Uebergangsconstanten k_1 verliert jedoch auch hier nicht vollkommen ihre Bedeutung. Dieselben entsprechen den Volumendifferenzen, welche sich thatsächlich ergeben würden, falls der Uebergang bei einer bestimmten vorausgesetzten oder bei den Experimenten mehr oder minder vollkommen innegehaltenen Temperatur vollständig stattfinden würde. Bei der nunmehr folgenden Besprechung von Tellur und Schwefel wird diese Bedeutung der Constanten angewendet werden.

Tellur.

Die Handhabung und Einrichtung des Dilatometers war dieselbe wie bei Zink.

Es wurden zunächst 9,84 g Tellur geschmolzen, dann weit über den Schmelzpunkt erhitzt, und nun der Heizbrenner gelöscht. Es zeigte sich dann Folgendes: Die Tellurkuppe stand in dem Steigrohre zunächst bis 2,55 cm; mit fortschreitender Abkühlung sank dieselbe langsam bis 2,42 cm, um dann rasch bis 2,80 cm anzusteigen, wo sie scheinbar wieder stehen blieb, um bei dem fast momentanen Auskrystallisiren der Masse auf 1,35 cm zu fallen. Weitere Versuche bestätigten dies sonderbare Verhalten des geschmolzenen Tellurs.

g	flüssig min.	flüssig max.	fest	Durchm. des Tellurstiftes
9,84	2,42 cm	2,80 cm	1,35 cm	3,16 mm
20,99	2,95 "	3,55 "	1,65 "	4,11 "
21,42	(3,45) "	3,85 "	1,95 "	4,11 "
21,42	2,68 "	3,15 "	1,20 "	4,11 "

Ich zog es vor, die Calibrirung nachträglich anzustellen, weil ich wegen der allzugrossen Sprödigkeit des Kaliglasses (die sich bei der Untersuchung des Zinks ergeben hatte) gewöhnliches Glas anwandte. Eine vorherige Calibrirung der Steigrohre wäre hierbei unsicher gewesen, da bei den hohen Temperaturen eine geringe Deformation nicht ausgeschlossen ist. Um Zweifeln zu begegnen, geschah die Auswerthung der Steigrohren durch Messung des Durchmessers des festen Tellurstiftes, welcher sich nach Abkühlung auf Zimmertemperatur

leicht aus dem Steigrohr herauschälen lässt. Die so erhaltenen Rohrweiten sind in obiger Tabelle als fünfte Reihe beigefügt. Aus der Differenz der Ablesungen der zweiten und dritten Reihe berechnet sich

$$k_1 = 0,0116; 0,0120; 0,0118; 0,0121 \text{ cm.}$$

Im Mittel $k_1 = 0,0119 \text{ cm.}$

Berücksichtigt man die Ausdehnung des Tellurstiftes (nach Fizeau), so ergibt sich der wenig verschiedene wahre Werth des Mittels als

$$k_1 = 0,0123 \text{ cm.}$$

Es schien mir wünschenswerth, den eigenthümlichen Verlauf der Ausdehnung des flüssigen Tellurs etwas näher zu untersuchen.

Zu dem Zwecke stellte ich mir ein Thermoelement Platin-Eisen her. In ein 0,3 mm starkes 1,5 cm langes, unten geschlossenes Eisenröhrchen *r* Fig. 10 wurde ein 2 mm starker 5 cm langer Platinstift *p* fest eingeschraubt; auf die eiserne Hülle wurde weiter ein konisches, oben 1 cm weites Eisenrohr aufgeschraubt, das mit dem weiten Ende in eine 40 cm lange, 2 cm breite, 3 mm dicke Eisenlamelle *l* fest eingeschraubt war. An das freie Ende des Platinstiftes war ein 115 cm langer 0,75 mm dicker Platindraht angeschweisst. Die Eisenlamelle schützte den über sie horizontal hinlaufenden Platindraht vor allzu hoher und schwankender Erwärmung, so dass der Widerstand desselben keine grossen Schwankungen während der Versuche zeigen konnte. An das Ende der Eisenlamelle war ein 2 mm starker Eisendraht festgeklemmt, welcher wie der Platindraht zu zwei dicht nebeneinander ausserhalb des Digestoriums befindlichen Klemmschrauben führte; von da führten Kupferdrähte zum Galvanometer.

Die Graduirung erfolgte folgendermaassen. In einem Graphittiegel war Schnellloth geschmolzen; in dieses tauchte das Thermoelement. In das Bad wurden dann Reagenzröhrchen mit kleinen Mengen verschiedener Elemente getaucht. Im Augenblicke des Schmelzens oder Erstarrens wurde der Ausschlag abgelesen. Es ergaben sich folgende Ausschläge:

19—20°	0 mm	0 mm	0 mm
Cd (320°)	167	168	—
Zn (415°)	206	208	204
Te	—	210	206
Sb (460°)	—	230	—

Da die Schmelztemperaturen für Cadmium, Zink und antimonogenähert für Antimon bekannt sind, so lässt sich graphisch die jedem Ausschlage zugehörige Temperatur des Bades bis in die Nähe von 500° finden. Der Schmelzpunkt des verwandten Tellurs lag danach bei 420°, nur wenig höher als der des Zinks (415°), dies zeigte auch folgender Versuch. Ein Reagenzglaschen mit Tellur wurde mitten in ein *Zink*-Bad von 4–5 cm Durchmesser getaucht; wurde nun langsam abkühlen gelassen, so erstarrte das Tellur erst, als das Bad eben begann an den Wänden fest zu werden. Eine wesentliche Ueberhaltung des Tellurs wurde durch Umrühren mit einem dünnen Eisendrahte möglichst vermieden.

Verwendet wurde ein Dilatometer in der bekannten Form mit zwei angeschmolzenen gleichweiten Steigrohren. Dasselbe wurde nach Füllung möglichst tief in das bedeutend über den Schmelzpunkt des Tellurs erwärmte Bad getaucht, so dass ich annehmen konnte, dass Tellur und Bad gleiche Temperatur besaßen. Die Summen der Standhöhen des Tellurs in den Capillaren betrug 4,08 cm, der zugehörige Galvanometerausschlag 240 mm, woraus sich nach den Vorbestimmungen die Temperatur zu etwa 480° (bis 490°) ergibt. Wird nun nach mehreren analogen Ablesungen das Bad abgekühlt und dabei ausgehend von 467° das Tellur in den Capillaren vorsichtig und gleichmässig abgekühlt, so wird das gesammte Tellur wärmer als das Bad bleiben, sich aber bis zum Schmelzpunkte in gleichen Zeiten um gleichviel abkühlen.

Es ergaben 11,42 g Tellur folgende Werthe der Summen der Standhöhen bei den so bestimmten Temperaturen.

(Natürlich kann den Temperaturangaben, strenge genommen, kein Werth beigelegt werden; den Zweck des Versuches, die relative Gestalt der Volumencurve näher kennen zu lernen, dürften die folgenden Beobachtungen immerhin erfüllen.)

478°	4,07 cm	446°	4,24 cm
480	4,08	443	4,28
485	4,14	440	4,37
468	4,03	437	4,40
465	3,98	434	4,58
467	4,03	431	4,60
464	4,00	428	4,60
461	4,06	425	4,58
458	4,10	422	4,58
455	4,10	420	4,58
452	4,14	420 flüssig	4,55
449	4,15	420 fest	unter 2,73 cm

Vergleicht man das sonderbare Verhalten des geschmolzenen Tellurs mit dem des geschmolzenen Schwefels, so zeigt sich zwischen beiden eine auffallende Aehnlichkeit.

Da aber beim Schwefel dies eigentümliche Volumenverhalten seinen Grund hat in dem Uebergange des flüssigen Schwefels in den (amorph-) plastischen, so darf man wohl auch für das analoge Verhalten des Tellurs den Grund in der Ueberführung des flüssigen Tellurs in eine dem plastischen Schwefel analoge allotrope Form suchen; es ist dann wahrscheinlich, dass auch das geschmolzene Tellur bei Temperaturen weit über dem Schmelzpunkte wesentlich andere physikalische Eigenschaften besitzt als in dessen Nähe. Zu derartigen Annahmen ist man um so mehr berechtigt, da eine amorphe Modification des Tellurs (ebenso wie bei Schwefel) bei Zimmertemperatur ohnehin schon bekannt ist.

Trägt man, wie es in Fig. 6 geschehen ist, die Summen der Standhöhen zu den zugehörigen Temperaturen als Abscissen auf, so erhält man, falls man die dem flüssigen und der mit „amorphes“ Tellur zu bezeichnenden Modification entsprechenden Stücke der Volumencurve beiderseits bis 450° verlängert (wie es durch die gestrichelten Linien geschehen ist), ohne weiteres die dem Uebergange entsprechende Contraction *AB*, welche sich ergeben würde, falls man die beiden Modificationen bis 450° rein erhalten könnte. Dabei ist die Annahme nöthig, dass die Ausdehnung des Glases eine einfache stetige Function der Temperatur ist; die Kenntniss derselben ist nicht nöthig; der Abstand *AB* würde sich nicht wesentlich ändern, selbst wenn sich herausstellen würde, dass bei Berücksichtigung der Glasdilatation der Ausdehnungscoefficient nur ein Minimum besitzt, ohne an irgend einer Stelle negativ zu werden.

1 cm des Tellurstiftes besass bei 20° ein Volumen von 0,0549 ccm. Da der Sprung AB etwa 0,85 cm beträgt, so ergibt sich als Constante des Ueberganges der beiden flüssigen Modificationen in einander bei 450° etwa $-0,0042$.

Denkt man sich nach den einleitenden Betrachtungen das Volumen des Tellurs in seinem Gesamtverlauf dargestellt durch die Gleichung (vgl. Gleichung (7)).

$$\begin{aligned} V_t &= V_0(1 + \alpha t + \dots) \\ &\quad + 0,0123(1 + a_1(t - 420) + \dots) \\ &\quad - 0,0042(1 + a_2(t - 450) + \dots) \end{aligned}$$

und setzt $t = 420^\circ$, so ergibt sich

$$\begin{aligned} V_{420} &= V_0(1 + \alpha t + \dots) \\ &\quad + 0,0123 - 0,0042(1 - 30 a_2 + \dots), \end{aligned}$$

d. h. der Volumenunterschied der amorphen und fest-krystallinen Modificationen beträgt (unter Vernachlässigung der Glieder mit a_2, b_2, \dots) angenähert 0,008 ccm bei 420°.

Da, wie bekannt, das feste krystallinische Tellur, welches beim Erstarren entsteht, bei 20° das specifische Gewicht 6,25 besitzt, das feste amorphe aber 5,928, so folgt hieraus nach Gleichung (2) bei 20° $k_{20} = 0,0086$ ccm.

Der Unterschied der Volumina gleicher Gewichtsmengen ist also, falls man das amorphe Tellur mit der zweiten flüssigen Form identificirt, von der Temperatur des Ueberganges nur wenig abhängig. (Aehnlich scheint es ja auch für die entsprechenden Modificationen des Schwefels der Fall zu sein.)

Das specifische Gewicht des verwandten Tellurs fand sich schliesslich zu 6,26 bei 20°.

Schwefel.

Verwendet wurde hier und bei Selen ein Dilatometer mit Füllflüssigkeit. Obgleich monokliner und flüssiger Schwefel in einem bestimmten Volumenverhältnisse zu einander stehen, werden die Versuchsergebnisse leicht durch Spuren sich bildenden rhombischen Schwefels getrübt, welcher schon in geringen Mengen den Werth der Constanten wesentlich zu gross erscheinen lässt.

Der Schwefel bietet die Möglichkeit, die Aenderung der in Gleichung (5) der Vorbemerkungen mit k_i bezeichneten

Grösse innerhalb weiter Temperaturgrenzen direct experimentell zu bestimmen, da sich flüssiger Schwefel bekanntlich sehr leicht überkalten lässt. Ich habe eine ganze Anzahl von Versuchen ausgeführt, ohne jedoch ganz sichere Resultate zu erhalten. Ich beschränke mich daher darauf, nur wenige Zahlen zu geben. Als Minimum für den Werth der Constanten k_t ergaben mehrere Schmelzen

bei 109°	k_t 0,0283
106	0,0283
109	0,0279.

Nach Beendigung der weiter unten besprochenen Versuche ergaben die verwendeten 1,527 g (ohne Füllflüssigkeit)

bei 65°	k_t 0,0223.
---------	---------------

Ich möchte noch die Werthe von k_t hinzufügen, wie sie sich aus meinen früher angestellten Beobachtungen (Wied. Ann. 43. 174) berechnen lassen:

bei 0°	k_t 0,0156
60	0,0222
80	0,0244
100	0,0266
115	0,0287.

Bekanntlich ist der Uebergang des flüssigen Schwefels in den plastisch-amorphen bei ca. 160° mit einer Ungleichmässigkeit der Ausdehnung verbunden, ähnlich der für Tellur nachgewiesenen. Moitessier hat gezeigt (vgl. Jahresberichte d. Chemie (Will) p. 29. 1866), dass es sogar möglich ist, falls man rasch genug erwärmt, bei 160—180° eine Volumencontraction zu erhalten. Ich habe diesen Versuch wiederholt, um die Uebergangsconstante zu bestimmen. Freilich ist hierbei zu bemerken, dass die Frage, ob die entstehende Modification nur eine sehr stabile Mischung des flüssigen mit rein plastischem Schwefel darstellt, eine offene ist.

Nimmt man das specifische Gewicht des reinen flüssigen Schwefels bei 120° zu 1,80 an und den cubischen Ausdehnungscoefficienten für Glas zu 0,000023, und setzt man schliesslich das specifische Volumen des flüssigen Schwefels bei 120° gleich 1,000, so ergaben 1,523 g Schwefel bei Anwendung der nöthigen Versuchsanordnung (Vermeiden einer Erwärmung auf mehr als

130° beim Schmelzen der grossen rhombischen Krystalle und Füllen des Dilatometers, sorgfältiges Auspumpen etc.) folgende Werthe für die specifischen Volumina:

70°	0,975	174°	1,0236	183°	1,0152
80	0,979	179	1,0225	190	1,0176
100	0,989	180	1,0218	193	1,0195
120	1,000	181	1,0155		

Diese Werthe sind in Fig. 7 eingetragen und ergeben die Curve I. Um den Vergleich zu erleichtern, habe ich unter III die früher für sehr langsame Erwärmung erhaltene Curve eingetragen. Man sieht, dass sich über 180° die Curven fast decken. II zeigt die Volumencurve nach Moitessier oder Seichilone, welche den unter gewöhnlichen Verhältnissen zu erhaltenden Verlauf darstellt.

Die Neubestimmung würde, wie ersichtlich, für den Volumenunterschied AB bei 160° fast denselben Werth ergeben wie die früheren Beobachtungen. Es berechnet sich die Uebergangsconstante zu $-0,009$.

Aus den Angaben von Kopp u. a. berechnet sich schliesslich für den Uebergang vom rhombischen in monoklinen Schwefel die Constante bei 20° zu 0,028, bei 70° zu 0,031.

Selen.

Ausgegangen wurde bei den Versuchen vom amorphen Selen. Bekanntlich lässt sich diese Modification beim Erwärmen auf 100° bis 200° in zwei andere umwandeln, mit den specifischen Gewichten (bei 20°) von etwa 4,46 bis 4,51 (β -Selen) und 4,76 bis 4,80 (α -Selen), während das des amorphen (γ -Selen) 4,26 bis 4,28 beträgt.

Da die Umwandlungen zum Theil sehr langsam vor sich gehen, so wurde eine nur geringe Quantität (4,63 g) Selen verwendet. Im Dilatometer, eingerichtet wie bei Jod besprochen, diente Paraffinum liquidum als Füllflüssigkeit. 1 cm Steigrohr besass ein Volumen von 0,07414 ccm. Für die Temperaturangaben gilt dasselbe, was bei der Besprechung der Dilatometermethode mit Füllflüssigkeit bemerkt worden ist.

Um unnöthige Wiederholungen zu vermeiden, möchte ich gleich Folgendes bemerken. Als stabil zeigte sich, wie bekannt, α -Selen bis 200°, und γ -Selen unter 97° und über 220°;

die Ablesungen zwischen 97° und 220° wurden daher bei vorsichtigem Abkühlen vorgenommen. Für den Stand der Paraffin-oberfläche für α - und γ -Selen ergaben sich sehr übereinstimmende Werthe, wie sie am Schlusse der Besprechung des Selens zusammengestellt sind. Nennt man die Uebergangs-constante k_1 von α - in β -Selen k_1 , die von β - in γ -Selen k' , so ergab sich danach $k_1 + k' = 0,0227$ bei 20° . Aus dem specifischen Gewichte 4,27 für γ -Selen berechnet sich hieraus 4,71 für die entstandene Modification; dieselbe ist also in der That α -Selen.

Zu Täuschungen über das specifische Gewicht der reinen Modificationen könnte leicht der Umstand Anlass geben, dass unterhalb 97° jedes Gemisch von α - und γ -Selen stabil ist, wie folgende Versuche zeigen.

Es wurde γ -Selen mehrmals rasch erwärmt und dann bei ziemlich constanter Temperatur *alle 2 Minuten* der Oberflächenstand notirt. Es ergaben sich folgende Ablesungen:

I.

117°	4,79 cm	145°	4,17 cm
121	4,79	148	3,76
130	4,73	150	3,53
135	4,63	151	3,35
141	4,52	151	3,30
143	4,40	152	3,28

II.

141°	4,92 cm	178°	3,55 cm
161	4,80	178	3,44
171	4,58	178	3,40
174	—	177	3,40
176	3,93		

III.

101°	4,68 cm	120°	3,98 cm
115	4,75	113	3,85
126	4,80	107	3,76
137	4,85	101	3,71
144	4,78	97	3,67
144	4,72	92	3,63
143	4,63	87	3,60
142	4,48	83	3,58
136	4,30	80	3,56
127	4,11	28	3,33

Der dritte Versuch unterscheidet sich nun von den beiden ersten dadurch, dass mitten während der Umwandlung von γ -Selen in α -Selen rasch abgekühlt wurde.

Alle Ablesungen sind in der beigelegten Fig. 8 zu den Curven I, II, III etc. vereinigt. Der Zeitunterschied zwischen den Ablesungen zweier Marken derselben Curve beträgt immer 2 Minuten; sonst ist die Figur ebenso wie die früheren zu verstehen.

Der dritte Versuch zeigt, dass die Umwandlungsgeschwindigkeit (welche ja nahezu proportional der Differenz zweier Ablesungen bei gleichbleibender Temperatur ist), bei 100° verschwindet; denn die Oberflächencurve III biegt bei etwa 100° scharf um. 24 Stunden später zeigte sich bei 20° noch immer derselbe Stand; das Gemisch der γ - und α -Modificationen erwies sich also als recht stabil.

Wurde nun erwärmt, so ergaben sich in gleicher Weise die (in der Figur zum Curvenstücke IV verbundenen) Ablesungen:

IV.

84°	3,59 cm	102°	3,63 cm
89	3,64	103	3,62
90	3,64	106	3,61
96	3,65	108	3,59
98	3,64	111	3,55 etc.

Die Reihe bis zur vollständigen Umwandlung in α -Selen mitzutheilen, erscheint überflüssig; es genügt, dass die Curve IV zeigt, dass die unterhalb 97° gehemmte Umwandlung sich erst wieder bei erneutem Erwärmen über 97° weiter fortsetzt. (Analog zeigte sich auch, dass der Uebergang zwischen β -Selen in α -Selen, welcher ohnehin viel langsamer erfolgt, unter 100° fast aufhörte).

Die Volumencurve für das β -Selen wurde auf folgende Weise gefunden: γ -Selen wurde bis zum Schmelzpunkte erhitzt und so lange gewartet, bis der Oberflächenstand des Paraffins zeigte, dass das Selen fast vollständig geschmolzen war. Hierauf wurde rasch abgekühlt. Es ergaben sich folgende Daten:

V.

214°	5,47 cm	136°	4,36 cm
205	5,39	128	4,26
190	5,00	122	4,20
177	4,69	115	4,18
165	4,55	108	4,10
155	4,47		
145	4,39	20	3,59

Diese Ablesungen sind in der Figur durch die Curve V verbunden. (Ein zweiter ebenso ausgeführter Versuch ergab bei 160° 4,45.)

Wurde wieder erwärmt, so begann bei 100° das β -Selen sich in α -Selen umzusetzen. Es ergab sich:

VI.

93°	4,00 cm	108°	4,00 cm
101	4,03	112	3,93 etc.
105	—		

bis das ganze Selen umgesetzt war (Curvenstück VI).

Nimmt man wieder das specifische Gewicht des amorphen (γ -)Selens zu 4,27 bei 20° an, so berechnet sich das des entstandenen β -Selens zu 4,46 bei derselben Temperatur.

Um indessen Täuschungen auszuschliessen, wurden folgende Versuche ausgeführt. Es ist bekannt, dass man β -Selen auch bei langsamem Erwärmen von γ -Selen über 100° erhalten kann (analog wie α -Selen). Dieses konnte jedoch nicht ohne weiteres beobachtet werden; dagegen zeigte das Selen bei Umwandlung der γ - in die α -Modification mehrmals ein Verhalten, verschieden von dem, wie es durch die Reihen I und II ersichtlich ist. So ergab sich z. B.:

VII.

83°	4,58 cm	131°	4,24 cm
92	4,65	132	4,23
104	4,74	133	4,19
115	4,62	133	4,15
128	4,34	131	4,07 etc.
129	4,26		

Die weitere vollständige Umwandlung in α -Selen wurde bei diesem Versuche nicht abgewartet; dieselbe vollzieht sich ziemlich langsam.

Das Curvenstück VII veranschaulicht das Beobachtete.

Die Differenz zweier Ablesungen gibt, wie schon bemerkt, ein relatives Maass für die Umwandlungsgeschwindigkeit. Während nun bei der *directen* Umwandlung von γ - in α -Selen, wie aus den Versuchen I und II ersichtlich ist, die Umwandlungsgeschwindigkeit *einfach* anfangs zu- und am Ende abnimmt, zeigt sich hier ein zweimaliges Anwachsen und Abnehmen, d. h. es gibt eine kurze Zeit *während* des Ueberganges, innerhalb deren *keine* Umwandlung stattfindet. Die Figur zeigt

nun, dass gerade in diesem Augenblicke sich die Curven V und VII schneiden, d. h. dass in diesem Augenblicke das Volumen des Selens gleich dem der β -Modification ist, sodass man annehmen kann, γ -Selen verwandle sich erst in β -Selen; diesem Prozesse schliesst sich dann sofort der weitere der Umwandlung des entstandenen β -Selens in α -Selen an. (Aehnlich geht monokliner Schwefel in rhombischen über.)

Die letzten Versuche können also als Bestätigung dafür dienen, dass die weiter oben als dem β -Selen zugehörig angesehen Curve nicht etwa nur einem Gemenge von γ - und α -Selen angehört.

Aus allen Versuchen ergeben sich für den Oberflächenstand und die zugehörigen Uebergangsconstanten:

	α -Selen cm	k_1	β -Selen cm	k	γ -Selen cm
		0,0		0,0	
20°	(2,73	130)	3,59	096	4,19
40	(2,84	—)	3,70	—	4,31
60	(2,91	144)	3,81	101	4,44
80	2,98	—	3,93	—	4,57
100	3,06	168 ₅	4,05	106	4,71
120	3,14	—	4,17	—	4,85
140	3,23	173	4,31	111	5,00
160	3,32	—	4,45	—	5,16
180	3,42	(189	4,60	115)	5,32
200	3,52	(—	4,76	—)	5,49
220	(3,63	207	4,92	120)	5,67
240					5,86

Alle nicht direct beobachteten Werthe sind eingeklammert; sie ergeben sich aus dem übrigen Verlauf der Volumencurven.

Will man die erhaltenen Werthe der Constanten mit denen für Tellur und Schwefel vergleichen, so ist zu bemerken, dass, wie allgemein angenommen wird, α -Selen dem rhombischen Schwefel, β -Selen dem monoklinen Schwefel und kristallinischen Tellur, γ -Selen dem plastischen Schwefel und amorphen Tellur entspricht. Ein dem eigentlichen flüssigen Schwefel und Tellur entsprechendes Selen hat sich bei den Versuchen nicht gebildet, sodass nach analogen Betrachtungen, wie sie schon bei Tellur angestellt wurden, das bei Selen beobachtete k angenähert $k_{12} + k_{23}$ ist. Es ergibt sich schliesslich folgende Zusammenstellung:

	(r h)	(m o)	(f l)	(p l)
	k_{λ_1}	k_{λ_2}	k_{λ_3}	$k' = k_{\lambda_2} + k_{\lambda_3}$
S	0,031	0,029	-0,009	0,020
Se	0,021	—	—	0,012
Te	—	0,012	-0,004	0,008

Mit Hinweis auf das Schlusscapitel ist zu bemerken, dass nicht nur die Zahlenwerthe k_{λ_1} , welche mit den beobachteten Constanten der übrigen Elemente vergleichbar sein dürften, sondern auch k_{λ_1} , k_{λ_2} und k' mit wachsendem Atomgewichte abnehmen. (Die Gesetzmässigkeit ist so auffallend, dass ich in den Schlussbetrachtungen den Werth $k_{\lambda_2} = 0,018$ für Selen glaubte benutzen zu dürfen.)

Bemerkung. Wie im Schlusscapitel angeführt ist, beträgt die Constante für Phosphor 0,019. Entsprechen sich, wie vielfach angenommen wird, gelber Phosphor ($s = 1,83$) und amorphes Arsen ($s = 4,71$), sowie rother Phosphor ($s = 2,14$) und krystallinisches Arsen ($s = 5,7$), so berechnet sich für gewöhnliche Temperaturen $k_{\lambda_0} = -0,079$ und $-0,037$, und es ergibt sich die Tabelle:

P	As	Sb	Bi
- 0,079	- 0,037	—	—
+ 0,019	—	+ 0,002	- 0,0034

Beide Reihen zeigen wieder abnehmende Zahlenwerthe bei zunehmendem Atomgewichte.

Schlusscapitel.

1. Wie schon in der Einleitung bemerkt wurde, ist die in Rede stehende Volumenänderung der Elemente beim Schmelzen bisher nur wenig untersucht worden; nur für die leichter zugänglichen Elemente Schwefel, Phosphor und Jod war die Grösse derselben schon früh bekannt (durch Erman, Kopp, Billet). Dagegen wurde von Anfang an der Versuch gemacht, für eine grössere Elementenzahl wenigstens festzustellen, ob sich dieselben beim Schmelzen ausdehnen oder zusammenziehen, d. h. das Vorzeichen der Constanten zu bestimmen. Ich möchte auf die zahlreichen Untersuchungen dieser Art nicht eingehen.¹⁾

1) Vgl. Billet, Jahresber. d. Chem. p. 46. 1855; Nasmyth, Jahresber. d. Chem. p. 45, 46. 1857; Niess u. Winckelmann, Wied. Ann. 13. p. 43. 1881.

Erst in neuerer Zeit sind durch Mallet, E. Wiedemann, E. Hagen, Vicentini und Omodei u. a. genauere Bestimmungen der Grösse der Volumenänderung ausgeführt worden. Soweit die mir bekannt gewordenen Beobachtungen eine Berechnung der Constanten zulassen, ist dieselbe in folgender Zusammenstellung angegeben worden; der grösseren Anschaulichkeit wegen ist in Klammern die Volumenänderung in Procenten des Volumens der festen Form beigelegt.

Phosphor:	$k_{\lambda} = 0,01902$ cem	Kopp ¹⁾
	$k_{\lambda} = 0,0191$	A. Leduc ²⁾
	$k_{\lambda} = 0,01943$	Pisati u. Franchis ³⁾
Mittel	$k_{\lambda} = 0,019$	(3,4 %)
Natrium:	$k_{\lambda} = 0,02623$	(2,5 %) E. Hagen ⁴⁾
Schwefel:	$k_{\lambda} = 0,0275$	(5,2 %) Kopp ⁵⁾
Kalium:	$(k_{\lambda} > 0,030)$	(2,6 bis 3,1 %) E. Hagen ⁴⁾
Eisen:	$k_{\lambda} = -0,0085$	(-5,5 %) Th. Wrightson ¹²⁾
Brom:		(etwa 6 %) Pierre ⁶⁾
Cadmium:	$k_{\lambda} = 0,00565$	(4,72 %) Vicentini u. Omodei ⁷⁾
Zinn:	$k_{\lambda} = 0,00389$	(2,80 %) Vicentini u. Omodei ⁷⁾
	$0,0028$	(2,0 %) E. Wiedemann ⁸⁾
Jod:	$k_{\lambda} = 0,0423$	(20,4 %) Billet ⁹⁾
Quecksilber:	$k_{\lambda} = 0,00259$	(3,67 %) Mallet ¹⁰⁾
Thallium:	$k_{\lambda} = 0,00376$	(4,3 %) Omodei ¹¹⁾
Blei:	$k_{\lambda} = 0,00307$	(3,39 %) Vicentini u. Omodei ⁷⁾
Wismuth:	$k_{\lambda} = -0,00342$	(-3,31 %) { Vicentini u. Omodei
	$= -0,00350$	(-3,39 %) { auf verschied. Wege

Einen wenn auch geringen Anhalt für den Werth der Constanten geben weiter die Untersuchungen von Roberts und

- 1) Kopp, Jahresber. der Chemie (Liebig u. Kopp). p. 42, 43. 1855.
- 2) A. Leduc, Beibl. 16. p. 194.
- 3) Pisati u. Franchis, Ber. der chem. Gesellsch. 8. p. 70. 1875.
- (Die Volumenänderung des Phosphors ist ausserdem noch von mehreren Anderen bestimmt worden.)
- 4) E. Hagen, Verh. der phys. Ges. zu Berlin 1882. Nr. 13. p. 97.
- 5) Kopp l. c.
- 6) Pierre, Lieb. Ann. 64. p. 174.
- 7) Vicentini u. Omodei, Beibl. 12. p. 177.
- 8) E. Wiedemann, Wied. Ann. 20. p. 233. 1883.
- 9) Billet, Jahresber. der Chemie p. 46. 1855.
- 10) Mallet, Beibl. 1. p. 383.
- 11) Omodei, Beibl. 16. p. 67.
- 12) Th. Wrightson, Beibl. 5. p. 188 und p. 817.

Wrightson, welche das specifische Gewicht einiger Elemente bei 20° und in flüssigem Zustande nahe dem Schmelzpunkte bestimmten. Daraus berechnet sich mit Hülfe der Formeln für die Ausdehnungskoeffizienten nach Fizeau und Matthiessen

Zinn	$k_1 = 0,0072$ ccm	Zink	$k_1 = 0,0097$ ccm
Wismuth	$k_1 = -0,0035$ „	Silber	$k_1 = 0,0088$ „
Blei	$k_1 = 0,0063$ „	Kupfer	$k_1 = 0,0001$ „

Obleich unter den ersten vier, mit directen Beobachtungen vergleichbaren Werthen, die für Zinn und Blei von der Wahrheit ziemlich weit abweichen, habe ich doch die Werthe für Cu und Ag in die Betrachtungen des zweiten Schlusscapitels hinübergeworfen; ebenso habe ich daselbst die Werthe 0,019 für P, 0,00256 für Hg und $-0,0085$ für Fe, für welche ich die Constante nicht bestimmt habe, benutzt.

Für die Beurtheilung der Genauigkeit der einzelnen Bestimmungen der nun folgenden tabellarischen Zusammenstellung meiner Beobachtungsergebnisse geben die im Vorangehenden mitgetheilten ausführlichen Einzeldarlegungen einen Anhalt. Aus denselben ist auch ersichtlich, weshalb ich die Werthe für Kalium und Selen nur in Klammern aufführe. In der zweiten Reihe ist weiter noch die Ausdehnung in Procenten beigefügt, so weit sich dieselben angenähert unter Zuhülfenahme der Angaben für die specifischen Gewichte der Elemente in fester Form beim Schmelzen nach den Angaben Anderer berechnen lassen.

	k_1	%
Na	0,0264	2,5
Al	0,019	4,8
S	0,0287	5,5
Ka	(0,030)	2,5
Zn	0,010	—
Se	(0,018)	—
Br	0,0511	—
Rb	0,014	—

	k_1	%
Cd	0,0064	5,2
Sn	0,00390	2,8
Sb	0,0022	1,4
Te	0,0123	—
J	0,0434	21,1
Tl	0,0027	3,1
Pb	0,0034	3,7
Bi	$-0,0034$	$-3,27$

Die Procentangaben für Aluminium und Antimon liessen sich aus meinen Angaben für die specifischen Gewichte dieser Elemente berechnen.

2. Da nach dem Vorangehenden die Volumenänderung beim Schmelzen erst für den dritten Theil aller Elemente bekannt

ist, dürfte es etwas gewagt erscheinen, jetzt schon einige allgemeine Schlüsse ziehen zu wollen. Stellt man jedoch die Elemente nach der bekannten Anordnung von Mendelejew zusammen, so sieht man, dass alle bisherigen Bestimmungen sich auf Elemente der Gruppen Natrium bis Kalium beziehen, dass also für diese Gruppen der Werth der Constanten von einer zu Vergleichen genügenden Anzahl von Elementen bekannt sein dürfte. Natürlich gelten die zu besprechenden Gesetzmässigkeiten zunächst auch nur für diese Hälfte aller Elemente.

Gruppe des

Na	0,027	0,000?	0,0038?	—
Mg	—	0,010	0,0064	0,0026
Al	0,019	—	—	0,0027
Si	—	—	0,0039	0,0034
P	0,019	—	0,0022	— 0,0035
S	(0,029)	(0,018)	0,012	—
Cl	—	0,051	0,048	—
K	(0,030)	0,014	—	—

Man sieht, dass der Satz gilt:

„Der Werth der Constanten nimmt (im allgemeinen) innerhalb jeder Gruppe ab mit steigendem Atomgewichte.“

Hierbei möchte ich noch auf die Bemerkung über ein analoges Verhalten der übrigen Constanten der Schwefel- und Phosphorgruppe, welche am Schlusse der Besprechung des Selen gemacht wurde, zurückweisen.

Trägt man weiter, wie es in der Fig. 9 geschehen ist, zu den Atomgewichten als Abscissen die Werthe der Constanten als Ordinaten ein, so entsteht durch Verbindung der Endpunkte der stark gezeichnete Curvenzug. Man sieht, dass der Satz gilt:

„Die Constante ist eine ausgesprochen periodische Function der Atomgewichte; die Periode entspricht den sonst bekannten periodischen Aenderungen der Eigenschaften der Elemente. Die Gestalt der Curve ähnelt auffallend der bekannten Curve für die Atomvolumina.“

Will man die Ausdehnung der Elemente in fester Form mit dem Volumensprunge ausgedrückt durch die Constante vergleichen, so müsste man den Ausdehnungscoefficienten auch auf die Gewichtseinheit beziehen. Da aber das spezifische

Gewicht auch eine periodische Function der Atomgewichte ist, so müssen sich etwa vorhandene Regelmässigkeiten auch dann zeigen, falls man in die Figur die gewöhnlichen Ausdehnungscoefficienten (d. h. bezogen auf die Volumeneinheit) einträgt. Da dieselben bisher nur für wenig Elemente in der Nähe des Schmelzpunktes bekannt sind, habe ich es vorgezogen, für diesen ersten Vergleich die Ausdehnungscoefficienten bei 0° , wie sie von Fizeau und andern bestimmt worden sind, einzutragen. Die schwach gezeichneten Curvenstücke verbinden die den tausendfachen Werthen entsprechenden Punkte.

Vergleicht man die Curve der Ausdehnungsconstanten mit der neu entstandenen für die Ausdehnungscoefficienten, so sieht man, dass sich dieselben in so hohem Grade ähneln, dass ich wohl — als Hauptergebniss meiner Arbeit — den Satz aussprechen darf:

„Der Ausdehnungscoefficient der Elemente in fester Form und ihre Volumenänderung beim Schmelzen stehen in einem bestimmten Abhängigkeitsverhältnisse zu einander.“

Hierfür eine Formel aufzusuchen, oder sonst eingehendere Schlüsse zu ziehen, erscheint mir verfrüht.

Für die vielfache gütige Unterstützung bei Ausführung dieser Arbeit möchte ich auch an dieser Stelle Hrn. Geheimrath Wiedemann meinen verbindlichsten Dank aussprechen.

9. *Der Satz vom thermodynamischen Potential
beim Gleichgewichte eines heterogenen Systems
mit Anwendung auf die Theorie von van der
Waals und das Gesetz des Siedepunktes;
von Eduard Riecke.*

(Aus den Nachrichten der Kgl. Gesellsch. der Wissensch. zu Göttingen.
1894. Nr. 2.)

(Vorgelegt in der Sitzung vom 14. April 1894.)

(Hierzu Taf. II Fig. 3.)

1. *Verborgene Zustandsgrößen und Potentialgesetz.*

Wir denken uns einen Cylinder, der, durch einen beweglichen Kolben geschlossen, in seinem Hohlraum flüssiges Wasser und Wasserdampf enthält. Nehmen wir an, das Innere des Cylinders sei der Beobachtung nicht zugänglich, so sind die einzigen Größen, welche den Gegenstand der Messung bilden können, Volumen, Druck und Temperatur. Bezeichnen wir die Energie des in dem Cylinder abgeschlossenen Systems mit ε , so wird ε geändert, wenn wir dem System Wärme zuführen, oder wenn von ihm eine Arbeit geleistet wird, und zwar ist nach dem ersten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie der Zuwachs der Energie gleich der zugeführten Wärme vermindert um die geleistete Arbeit:

$$(1) \quad d\varepsilon = \mathcal{A} d\Omega - p dv.$$

Nun hat aber das betrachtete System die Eigenthümlichkeit, dass mit jeder äusseren, sichtbaren Zustandsänderung eine innere, verborgene Aenderung verbunden ist, die in dem Uebergang einer gewissen Wassermenge aus einer Phase in eine andere besteht. Der Zustand unseres Systems ist also durch die Angabe von Volumen, Druck und Temperatur nicht vollständig beschrieben, sondern zu diesen äusseren kommen noch gewisse *innere oder verborgene Zustandsgrößen* hinzu. Diese sind in unserem Falle die zu irgend einer Zeit vorhandenen Mengen von flüssigem Wasser und Wasserdampf m_1 und m_2 . Wenn nun die Menge des flüssigen Wassers vermehrt

wird um dm_1 , so wird die Energie der flüssigen Phase eine Zunahme erleiden, die wir gleich $\mu_1 dm_1$ setzen; hier ist μ_1 jene Function der Zustandsgrößen, die von Gibbs als *Potential* der flüssigen Phase bezeichnet wurde. Ebenso bedingt eine Vermehrung der Dampfmenge um dm_2 einen Energiezuwachs vom Betrage $\mu_2 dm_2$, wenn μ_2 das Potential der gasförmigen Phase. Wenn wir nun auf die verborgenen Energieänderungen Rücksicht nehmen, so erscheint Gleichung (1) als unvollständig und muss ersetzt werden durch:

$$(2) \quad d\varepsilon = \mathfrak{A} d\Omega - p dv + \mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2.$$

Beide Gleichungen sind aber eine Folge des Energieprincips, sie müssen nebeneinander bestehen, und dieses ist nur möglich, wenn

$$(3) \quad \mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 = 0.$$

Es ergibt sich somit der Satz:

Wenn ein System mit verborgenen Zustandsgrößen im Gleichgewicht sich befindet, so müssen die mit einer Aenderung des äusseren Zustandes verbundenen inneren Energieänderungen sich wechselseitig compensiren.

Man überzeugt sich leicht, dass der Satz für jede beliebige Zahl von inneren Zustandsgrößen richtig ist.

In dem von uns betrachteten Falle sind die Aenderungen der inneren Zustandsgrößen an die Bedingung $dm_1 + dm_2 = 0$ gebunden, da die ganze Menge des Wassers dieselbe bleiben muss. Es ergibt sich somit:

$$(4) \quad \mu_1 = \mu_2.$$

Zwei verschiedene Phasen eines Körpers sind im Gleichgewicht, wenn ihre Potentiale gleich sind.

2. Die Phasenregel von Gibbs.

Haben wir ein System, welches aus p heterogenen Phasen d. h. aus p Theilen besteht, von denen jeder in sich chemisch und physikalisch homogen ist, und welches n verschiedene chemische Componenten enthält, so können wir als verborgene Zustandsgrößen die Mengen einführen, welche von jeder Componente in jeder Phase enthalten sind; wir haben dann np solcher Größen. Bezeichnen wir durch m_i^j die Menge der

Componente i ($i = 1$ bis n) in der Phase k ($k = 1$ bis p), so ist die Bedingung für das Gleichgewicht des Systems:

$$(5) \quad \sum_1^n \sum_1^p \mu_k^i d m_k^i = 0.$$

Hier sind die μ Functionen der Zustandsgrössen, μ_k^i das Potential der Componente i in der Phase k . Zu der Gleichung (5) kommen noch die n Bedingungen für die Constanz der Massen:

$$(6) \quad \sum_k d m_k^i = 0.$$

Somit ist, wenn λ^i ein für die einzelne chemische Componente constanter Factor

$$\sum_1^n \sum_1^p (\mu_k^i - \lambda^i) d m_k^i = 0$$

und daher

$$(7) \quad \mu_k^i = \lambda^i.$$

Im Gleichgewichtszustande hat das Potential einer chemischen Componente in allen Phasen denselben Werth.

Bei p Phasen ergeben sich für jede chemische Componente $p - 1$ Gleichungen zwischen ihren Potentialen. Bei n Componenten ist die Gesamtzahl der Gleichungen $n(p - 1)$. Die einzelnen Phasen sind bestimmt einerseits durch die allen gemeinsamen Werthe von Druck und Temperatur, andererseits durch die Verhältnisse $m_k^1 = m_k^2 = \dots m_k^n$, in welchen die chemischen Componenten an ihrer Zusammensetzung theilhaft sind, im ganzen also durch $2 + p(n - 1)$ Veränderliche. Diese sind vollständig bestimmt, wenn ihre Zahl ebenso gross wie die Zahl der Gleichungen, d. h. wenn $2 + p(n - 1) = n(p - 1)$ oder $p = n + 2$. Die Maximalzahl der Phasen, welche nebeneinander im Gleichgewicht bestehen können, ist somit um 2 grösser als die Zahl der chemischen Componenten: die bekannte Phasenregel von Gibbs.

3. Potential und Energie.

Wir kehren nun zurück zu der Energiegleichung in der ausführlicheren Form, wie sie durch (2) für den Fall einer einzigen Componente und zweier Phasen dargestellt ist. Wenn die der einen und anderen Phase entsprechenden Antheile der

Energie, der Wärmezufuhr, des Volumens gegeben sind, kann man schreiben:

$$d\epsilon_1 + d\epsilon_2 = \mathfrak{A} d\Omega_1 + \mathfrak{A} d\Omega_2 - p dv_1 - p dv_2 + \mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2,$$

oder wenn wir mit η_1 und η_2 die Entropien bezeichnen

$$d\epsilon_1 + d\epsilon_2 = \mathfrak{A} T d\eta_1 - p dv_1 + \mu_1 dm_1 + \mathfrak{A} T d\eta_2 - p dv_2 + \mu_2 dm_2.$$

Da nun ϵ_1 nur abhängt von η_1 , v_1 , m_1 und ebenso ϵ_2 nur von η_2 , v_2 , m_2 , so ergibt sich:

$$(8) \quad \begin{cases} d\epsilon_1 = \mathfrak{A} T d\eta_1 - p dv_1 + \mu_1 dm_1 \\ d\epsilon_2 = \mathfrak{A} T d\eta_2 - p dv_2 + \mu_2 dm_2 \end{cases}$$

und somit

$$(9) \quad \mu_1 = \frac{\partial \epsilon_1}{\partial m_1}, \quad \mu_2 = \frac{\partial \epsilon_2}{\partial m_2}.$$

Wenn also die Energie einer Phase als Function ihrer Entropie, ihres Volumens und ihrer Masse gegeben ist, so wird ihr thermodynamisches Potential gleich dem partiellen Differentialquotienten der Energie nach der Masse.

Für die Bildung der Energiefunction ist die folgende Bemerkung von Wichtigkeit. Wenn Masse, Volumen und Entropie nach einem und demselben Verhältniss vergrößert werden, so wächst auch die Energie nach diesem. Sie muss also eine homogene, lineare Function der Entropie, des Volumens und der Masse sein. Soweit zu der Bildung der Energiefunction Integrationen nöthig sind, müssen die Constanten so bestimmt werden, dass sie jener Bedingung genügen.

Wir gehen über zu dem allgemeinen Falle eines aus p Phasen mit n Componenten bestehenden Systems, dessen Energiegleichung ist:

$$d\epsilon = \mathfrak{A} T d\eta - p dv + \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^p \mu_k^i dm_k^i.$$

Bezeichnen wir durch $\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_p$ die Energien der einzelnen Phasen, so ergibt sich allgemein für die Phase k

$$(11) \quad \mu_k^{(1)} = \frac{\partial \epsilon_k}{\partial m_k^1}, \quad \mu_k^{(2)} = \frac{\partial \epsilon_k}{\partial m_k^2}, \quad \dots \quad \mu_k^{(n)} = \frac{\partial \epsilon_k}{\partial m_k^n}.$$

Die Potentiale sind somit auch in diesem Falle als die partiellen Differentialquotienten der Energie nach den Massen der Componenten definiert.

Die Wahl des Namens „Potential“ für die Functionen μ wird gerechtfertigt durch die folgende Analogie. Der Zustand einer beliebigen Phase sei gegeben durch Entropie, Volumen und die Mengen der einzelnen in ihr enthaltenen Componenten; wenn wir alle diese Zustandsgrößen mit Ausnahme der Menge m^i einer einzigen Componente unverändert erhalten, so tritt eine Vermehrung der Energie ein, welche gegeben ist durch $\mu^i dm^i$.

Es muss also eine Arbeit von diesem Betrage geleistet werden. Durch den analogen Ausdruck $v de$ wird die Arbeit bestimmt, welche nöthig ist, um einem zu dem Potential v geladenen Conductor die Electricitätsmenge de zuzuführen.

Bei den vorliegenden Betrachtungen ist vorausgesetzt, dass an den Grenzflächen der verschiedenen Phasen keine besonderen Energieänderungen auftreten, d. h. es ist keine Rücksicht auf die von den Capillarspannungen herrührende Energie genommen. Die allgemeine Energiegleichung mit Einschluss der von Capillarität und Schwere herrührenden Theile ist von Gibbs in seiner grundlegenden Abhandlung aufgestellt und discutirt worden.

4. Das Potential einer festen chemischen Verbindung und die Gleichung der Dissociation.

Wir betrachten endlich noch den Fall, dass eine Phase ganz oder zum Theil aus einer festen und nicht dissociirten chemischen Verbindung zweier oder mehrerer Componenten besteht. Beschränken wir uns der Einfachheit halber auf die Annahme, dass in der Phase 1 die Componenten 1 und 2 chemisch verbunden sind, sodass $m_1^{(1)} : m_2^{(1)} = \alpha : \beta$, so gelten die Gleichungen:

$$\sum_1^p \mu_k^{(1)} dm_k^{(1)} + \sum_1^p \mu_k^{(2)} dm_k^{(2)} = 0$$

$$\sum dm_k^{(1)} = 0 \quad \sum dm_k^{(2)} = 0$$

$$\frac{dm_1^{(1)}}{\alpha} - \frac{dm_2^{(1)}}{\beta} = 0,$$

woraus, wenn $\lambda^{(1)}$, $\lambda^{(2)}$ und α drei unbekannte Factoren sind,

$$\mu_1^{(1)} - \lambda^{(1)} - \frac{\alpha}{\alpha} = 0, \quad \mu_2^{(1)} = \mu_3^{(1)} = \dots = \mu_p^{(1)} = \lambda^{(1)}$$

$$\mu_1^{(2)} - \lambda^{(2)} + \frac{\alpha}{\beta} = 0, \quad \mu_2^{(2)} = \mu_3^{(2)} = \dots = \mu_p^{(2)} = \lambda^{(2)}$$

und nach Elimination von α

$$\alpha \mu_1^{(1)} + \beta \mu_1^{(2)} = \alpha \lambda^{(1)} + \beta \lambda^{(2)}.$$

Die Potentiale $\mu_1^{(1)}$ und $\mu_1^{(2)}$, welche den Componenten der chemischen Verbindung zukommen, können somit nicht einzeln bestimmt werden, sondern nur in der linearen Verbindung $\alpha \mu_1^{(1)} + \beta \mu_1^{(2)}$. Setzen wir diese gleich $(\alpha + \beta) \mu_1$, so ist μ_1 nichts anderes als das Potential des homogenen bei der chemischen Verbindung entstehenden Körpers K . Zunächst ist nämlich der Energiezuwachs, welcher den Aenderungen $dm_1^{(1)}$ und $dm_1^{(2)}$ der Componenten entspricht:

$$d\varepsilon = \mu_1^{(1)} dm_1^{(1)} + \mu_1^{(2)} dm_1^{(2)}.$$

Setzen wir den ganzen Zuwachs der Masse des Körpers K

$$dm_1^{(1)} + dm_1^{(2)} = dm_1,$$

so ist:

$$dm_1^{(1)} = \frac{\alpha}{\alpha + \beta} dm_1, \quad dm_1^{(2)} = \frac{\beta}{\alpha + \beta} dm_1,$$

somit

$$d\varepsilon = \left(\frac{\alpha}{\alpha + \beta} \mu_1^{(1)} + \frac{\beta}{\alpha + \beta} \mu_1^{(2)} \right) dm_1 = \mu_1 dm_1,$$

womit die Richtigkeit der Bemerkung bewiesen ist. Zur Bestimmung des Potentials μ_1 ergibt sich jetzt die Gleichung

$$(\alpha + \beta) \mu_1 = \alpha \lambda^{(1)} + \beta \lambda^{(2)}.$$

Diese ist keine andere als die Dissociationsgleichung eines in zwei Bestandtheile sich spaltenden Körpers und die von uns angestellte Betrachtung führt daher hinüber zu der Theorie der Dissociationserscheinungen. ¹⁾

1) Vgl. auch Riecke, „Ueber stufenweise Dissociation und die Dampfdichte des Schwefels“. Gött. Nachr. 1890. p. 360; Zeitschr. f. phys. Chem. 6. p. 430 und Riecke, „Das thermische Potential verdünnter Lösungen“. Gött. Nachr. 1890. p. 437; Zeitschr. f. phys. Chem. 7. p. 97; Wied. Ann. 42. p. 483.

5. Das Potential in der Theorie von van der Waals.

Es sei eine gewisse Menge eines einfachen Gases gegeben; die Anzahl seiner Molecüle sei N , ihre Masse m ; das Volumen v , die Temperatur T , der Druck p ; c_v sei die spezifische Wärme bei constantem Volumen, R die Constante des Gasgesetzes, \mathfrak{A} das mechanische Aequivalent der Wärme und C, A, b drei weitere Constanten; dann ist die Energie des Gases nach der Theorie von van der Waals

$$(12) \quad \varepsilon = \frac{1}{2} N m C - 2 \pi N^2 m^2 \frac{A}{v} + \mathfrak{A} N m c_v T,$$

der Druck

$$(13) \quad p = \frac{N m R T}{v - b} - \frac{2 \pi N^2 m^2 A}{v^2}.$$

Für den Zuwachs der Energie gilt die Gleichung

$$(14) \quad d\varepsilon = \mathfrak{A} T d\eta - p dv,$$

wo η die Entropie.

Substituiren wir hier den Werth von p , so wird:

$$d\varepsilon = \mathfrak{A} T d\eta - \frac{N m R T}{v - b} dv + \frac{2 \pi N^2 m^2 A}{v^2} dv.$$

Andererseits ist:

$$d\varepsilon = \mathfrak{A} N m c_v dT + \frac{2 \pi N^2 m^2 A}{v^2} dv.$$

Somit

$$(15) \quad \mathfrak{A} d\eta = \frac{N m R}{v - b} dv + \mathfrak{A} N m c_v \frac{dT}{T}$$

und

$$(15') \quad \eta = \frac{1}{\mathfrak{A}} N m R \log \frac{v - b}{N m} + N m c_v \log T.$$

Bei einer solchen Bestimmung der Integrationsconstanten wird η gleich Null, wenn

$$T \left\{ \frac{v - b}{N m} \right\}^{k-1} = 1,$$

wo $k = c_p/c_v$, gleich dem Verhältniss der specifischen Wärmen und

$$(16) \quad T = \left(\frac{N m}{v - b} \right)^{k-1} e^{\eta/N m c_v}.$$

Substituiren wir diesen Werth in dem Ausdruck der Energie und setzen wir zugleich die Constante C Null, so wird mit $b = N m \beta$

$$(17) \quad \varepsilon = \mathfrak{A} c_v N m \left(\frac{v}{N m} - \beta \right)^{-(k-1)} e^{\eta/c_v N m} - 2 \pi A \frac{N^2 m^2}{v}.$$

Die Energie ist damit als eine homogene lineare Function der Entropie η , des Volumens v und der Masse Nm dargestellt. Folglich ist das Potential des Gases:

$$(18) \quad \left\{ \begin{aligned} \mu &= \frac{\partial \varepsilon}{\partial Nm} = \left(\mathfrak{U}c + R \frac{v/Nm}{v/Nm - \beta} - \frac{\mathfrak{U}\eta}{Nm} \right) T - 4\pi A \frac{Nm}{v} \\ &= \left\{ \mathfrak{U}c_v (1 - \log T) + R \left(\frac{v/Nm}{v/Nm - \beta} - \log(v/Nm - \beta) \right) \right\} T \\ &\quad - 4\pi A \frac{Nm}{v} \\ &= \mathfrak{U}c_v T(1 - \log T) + \frac{p v}{Nm} - RT \log(v/Nm - \beta) - 2\pi A \frac{Nm}{v}. \end{aligned} \right.$$

In den vorhergehenden Formeln sollen nun die kritischen Daten des Gases an Stelle der Constanten A und β , bez. b eingeführt werden. Bezeichnen wir Volumen, Druck und Temperatur im kritischen Zustande durch φ_0 , π_0 und ϑ_0 , so ist:

$$(19) \quad \frac{Nm R}{\pi_0 \varphi_0} = \frac{8}{3} \frac{1}{\vartheta_0}, \quad b = Nm \beta = \frac{1}{3} \varphi_0, \quad 2\pi N^2 m^2 A = 3\pi_0 \varphi_0^2.$$

Hiermit ergibt sich für die Energie

$$(20) \quad \frac{\varepsilon}{Nm R \vartheta_0} = \frac{1}{k-1} \cdot \frac{T}{\vartheta_0} - \frac{9}{8} \cdot \frac{\varphi_0}{v},$$

den Druck

$$(21) \quad \frac{p}{\pi_0} = \frac{8}{3} \frac{1}{\frac{v}{\varphi_0} - \frac{1}{3}} \cdot \frac{T}{\vartheta_0} - 3 \frac{\varphi_0^2}{v^2},$$

die Entropie:

$$\frac{\mathfrak{U}\eta}{Nm R} = \log \left(\frac{v}{\varphi_0} - \frac{1}{3} \right) + \frac{1}{k-1} \log \frac{T}{\vartheta_0} - \log \frac{8}{3} \frac{\pi_0}{R} + \frac{k}{k-1} \log \vartheta_0.$$

Bezeichnen wir die Entropie im kritischen Punkte mit η_0 , so ist:

$$(22) \quad \frac{\mathfrak{U}\eta_0}{Nm R} = \log \frac{2}{3} - \log \frac{8}{3} \frac{\pi_0}{R} + \frac{k}{k-1} \log \vartheta_0$$

und

$$(23) \quad \frac{\mathfrak{U}(\eta - \eta_0)}{Nm R} = \log \frac{3}{2} \left(\frac{v}{\varphi_0} - \frac{1}{3} \right) + \frac{1}{k-1} \log \frac{T}{\vartheta_0}.$$

Für das Potential erhalten wir:

$$(24) \left\{ \begin{aligned} \frac{\mu}{R \vartheta_0} &= \left(\log \frac{8}{3} \frac{\pi_0}{R} - \frac{k}{k-1} \log \vartheta_0 \right) \frac{T}{\vartheta_0} + \frac{1}{k-1} \left(1 - \log \frac{T}{\vartheta_0} \right) \frac{T}{\vartheta_0} \\ &+ \left\{ \frac{\frac{v}{\vartheta_0}}{\frac{v}{\vartheta_0} - \frac{1}{3}} - \log \left(\frac{v}{\vartheta_0} - \frac{1}{3} \right) \right\} \frac{T}{\vartheta_0} - \frac{9}{4} \frac{\varphi_0}{v} \end{aligned} \right.$$

oder mit Benutzung von (21):

$$(24') \left\{ \begin{aligned} \frac{\mu}{R \vartheta_0} &= \left(\log \frac{8}{3} \frac{\pi_0}{R} - \frac{k}{k-1} \log \vartheta_0 \right) \frac{T}{\vartheta_0} + \frac{1}{k-1} \left(1 - \log \frac{T}{\vartheta_0} \right) \frac{T}{\vartheta_0} \\ &+ \frac{3}{8} \frac{p v}{\pi_0 \vartheta_0} - \log \left(\frac{v}{\vartheta_0} - \frac{1}{3} \right) \frac{T}{\vartheta_0} - \frac{9}{8} \frac{\varphi_0}{v}. \end{aligned} \right.$$

Im kritischen Punkt ist der Werth des Potentials

$$(25) \quad \frac{\mu_0}{R \vartheta_0} = \log \frac{8 \pi_0}{3 R} - \frac{k}{k-1} \log \vartheta_0 + \frac{1}{k-1} + \log \frac{3}{2} - \frac{3}{4}.$$

Benutzen wir endlich die kritischen Daten noch zu der Umformung von Gleichung (17), so ergibt sich:

$$(26) \quad \frac{s}{N m R \vartheta_0} = \frac{1}{k-1} \left\{ \frac{3}{2} \left(\frac{v}{\vartheta_0} - \frac{1}{3} \right) \right\}^{-(k-1)} e^{\frac{\eta - \eta_0}{N m c_v}} - \frac{9}{8} \frac{\varphi_0}{v}.$$

6. Einführung der reducirten Zustandsgrößen.

In den Gleichungen (21) und (22) drücken wir Volumen, Temperatur und Druck in Theilen der kritischen Werthe aus, indem wir die neuen Veränderlichen

$$\varphi = \frac{v}{\vartheta_0}, \quad \vartheta = \frac{T}{\vartheta_0}, \quad \pi = \frac{p}{\pi_0}$$

introduce, die sogenannten reducirten Zustandsgrößen. Wir erhalten dann:

$$(27) \quad \pi = \frac{8}{3} \frac{\vartheta}{\vartheta - \frac{1}{3}} - \frac{3}{\varphi^3}$$

und

$$\begin{aligned} \frac{\mu}{R \vartheta_0} &= \left(\log \frac{8 \pi_0}{3 R} - \frac{k}{k-1} \log \vartheta_0 \right) \vartheta + \frac{1}{k-1} (1 - \log \vartheta) \vartheta \\ &+ \left\{ \frac{\varphi}{\varphi - \frac{1}{3}} - \log \left(\varphi - \frac{1}{3} \right) \right\} \vartheta - \frac{9}{4} \cdot \frac{1}{\varphi}. \end{aligned}$$

Setzen wir zur Abkürzung:

$$(28) \quad \mathfrak{X} = \left(\log \frac{8 \pi_0}{3 R} - \frac{k}{k-1} \log \vartheta_0 \right) \vartheta + \frac{1}{k-1} (1 - \log \vartheta) \vartheta,$$

so ergibt sich:

$$(29) \quad \frac{\mu}{R\vartheta_0} - \mathfrak{T} = \left\{ \frac{q}{q - \frac{1}{3}} - \log \left(q - \frac{1}{3} \right) \right\} \vartheta - \frac{9}{4q}.$$

Hier ist \mathfrak{T} eine Function der reducirten Temperatur, deren Coefficienten von den individuellen Constanten des Gases abhängen. Die Gleichungen (27) und (29) haben die Eigenschaft, dass ihre rechten Seiten nur die reducirten Variablen, gar keine individuellen Constanten der Stoffe mehr enthalten. Der reducirte Druck und die Grösse $(\mu/R\vartheta_0) - \mathfrak{T}$ werden somit bei allen Gasen durch dieselbe Function des reducirten Volumens und der reducirten Temperatur gegeben. Dasselbe gilt für alle isothermen Aenderungen der Energie und Entropie, wenn als Einheit der ersteren das Product $NmR\vartheta_0$, der letzteren das Product NmR/\mathfrak{A} benutzt wird. Endlich ergibt sich derselbe Satz auch für die Verdampfungswärme, wenn als Wärmeinheit das Product $NmR\vartheta_0/\mathfrak{A}$ genommen wird. Dies ist zuerst von Nernst in seiner theoretischen Chemie p. 204 bemerkt worden.

7. Die Grenzcurve des Gebietes, in dem Flüssigkeit und Dampf im Gleichgewicht sich befinden.

Wir ertheilen der Temperatur einen bestimmten unveränderlichen Werth und lassen das Volumen q variiren. Gleichung (27) gibt uns die den verschiedenen Werthen von q entsprechenden Drucke π , Gleichung (29) die zugehörigen Werthe von $(\mu/R\vartheta_0) - \mathfrak{T}$. Das Volumen q tragen wir auf einer horizontalen Axe als Abscisse ab, die Werthe von π und von $(\mu/R\vartheta_0) - \mathfrak{T}$ senkrecht dazu als Ordinaten; wir erhalten dann die Curven C_π und C . Auf der Axe q nehmen wir zwei Punkte α und β mit den Abscissen q_1 und q_2 ; die ihnen entsprechenden Ordinaten schneiden die Curve C_π in den Punkten A und B , die Curve C in den Punkten \mathbf{A} und \mathbf{B} . Innerhalb eines gewissen Gebietes ist es möglich, die Punkte α und β so zu wählen, dass das Viereck $A B \mathbf{A} B$ ein Rechteck wird. Die Punkte A und B repräsentiren dann zwei Zustände des Körpers, welche gleiche Temperatur $\vartheta_1 = \vartheta_2$ und gleichen Druck $\pi_1 = \pi_2$ besitzen und für welche überdies

$$\frac{\mu_1}{R \vartheta_0} - \mathfrak{T} = \frac{\mu_2}{R \vartheta_0} - \mathfrak{T}, \text{ d. h. } \mu_1 = \mu_2$$

ist. In den beiden Punkten hat die Substanz also auch das gleiche Potential, d. h. die beiden durch *A* und *B* dargestellten Zustände bestehen im Gleichgewicht nebeneinander. Die Linie *AB* entspricht dem Uebergang von der flüssigen zu der dampfförmigen Phase bei der Temperatur ϑ , der durch sie bestimmte Druck π ist der reducirte Sättigungsdruck, die Volumina φ_1 und φ_2 werden von der Substanz eingenommen, wenn sie sich entweder ganz im flüssigen oder ganz im gasförmigen Zustande befindet. Construiren wir in derselben Weise die Punkte *A' B'*, *A'' B''* ... auf den Isothermen ϑ' , ϑ'' ..., so erhalten wir eine zusammenhängende, durch den kritischen Punkt hindurchgehende Curve ... *A' A' A' ... B B' B' ...*; sie ist die Grenzcurve des Gebietes, in welchem die Substanz gleichzeitig in ihrer flüssigen und ihrer dampfförmigen Phase vorhanden ist. In der beigegebenen Figur geben die stark ausgezogenen Curven den reducirten Druck π in seiner Abhängigkeit von dem Volumen φ für die kritische Temperatur, $\vartheta = 1$, und die reducirten Temperaturen $\varphi = 0,9$ und $\varphi = 0,7$. Die schwach gezeichneten Curven stellen die Werthe von

$$\mu' = \frac{\mu}{R \vartheta_0} - \mathfrak{T}$$

dar. Die Drucke π sind von dem Anfangspunkte 0 nach oben hin abgetragen; die Strecke 00' entspricht dem kritischen Druck, d. h. dem Werthe $\pi = 1$. Die negativen Werthe von μ' sind von 0' aus nach unten hin abgetragen; es entspricht also die Strecke 0'0 dem Werthe $\mu' = -1$. Die gestrichelte Curve ist die Grenzcurve des Gebietes, in welchem Gleichgewicht zwischen der flüssigen und der dampfförmigen Phase besteht. Die mit Kreisen umzogenen Punkte sind die auf den Isothermen $\vartheta = 0,9$ und $\vartheta = 0,7$ liegenden Punkte *A* und *B*, die mit den correspondirenden Punkten **A** und **B** der zugehörigen Potentialcurven ein Rechteck bilden. Die Resultate der für eine Reihe reducirter Temperaturen ausgeführten Construction sind in der folgenden Tabelle enthalten. ϑ bezeichnet die reducirte Temperatur, π den reducirten Sättigungsdruck, φ_1 das reducirte Volumen im flüssigen, φ_2 das im dampfförmigen Zustande.

ϑ	π	φ_i	φ_d
1	1	1	1
0,95	0,807	0,693	1,78
0,90	0,650	0,602	2,32
0,85	0,507	0,553	3,05
0,80	0,384	0,517	4,14
0,75	0,288	0,489	5,53
0,70	0,199	0,466	7,75
0,65	0,137	0,448	10,90
0,60	0,109	0,432	16,60

Dagegen ergibt sich aus den Beobachtungen von Young für Fluorbenzol die Zusammenstellung:

ϑ	π	φ_i	φ_d
0,95	0,678	0,570	2,82
0,90	0,472	0,507	4,16
0,85	0,308	0,463	8,12
0,80	0,180	0,435	13,10
0,75	0,115	0,415	23,72
0,70	0,055	0,396	44,0

Die Differenzen zwischen den beobachteten Werthen und den aus der van der Waals'schen Zustandsgleichung abgeleiteten sind überraschend gross. Schon durch die Untersuchung von Amagat wurde die Anschauung nahe gelegt, dass die van der Waals'sche Theorie sich gewissermaassen auf eine ideale Substanz beziehe, die nur in ihrem qualitativen Verhalten den realen Körpern ähnlich ist, während sie in ihren quantitativen Beziehungen weit von ihnen abweicht. Diese Auffassung wird durch das vorhergehende Resultat in schlagender Weise bestätigt. Trotzdem erscheint das Studium der van der Waals'schen Gleichung nicht überflüssig, denn die Kenntniss der Abweichungen, welche die realen Substanzen jenem idealen Falle gegenüber zeigen, enthält einen Leitfaden für die Correction des Gesetzes, wie sie in verschiedener Weise durch Clausius und Amagat angebahnt worden ist.

8. Bemerkung über labile Zustände.

Bei einem heterogenen System, dessen Phasen sich im Gleichgewicht befinden, erscheint der Potentialsatz als eine einfache Erweiterung des Energieprincipes. Die Einführung der Entropie wird erst nothwendig, wenn man den analytischen Ausdruck des Potentials aufstellen will. Die Behandlung labiler Systeme dagegen erfordert von vornherein die Ein-

führung einer weiteren Annahme, die in der einen oder anderen Weise auf das Princip von der Vermehrung der Entropie zurückkommen wird. Lassen wir in unserer Figur den Zustand des Dampfes auf der Isotherme $\vartheta=0,9$ über B hinausrücken bis zu einem Punkte D , so erhalten wir Dampf, dessen Druck grösser ist als der Sättigungsdruck. Bringen wir diesen in Berührung mit flüssigem Wasser, dessen Zustand durch den über A in gleicher Höhe mit D liegenden Punkt C dargestellt wird, so haben wir ein labiles System.

Bei gleichbleibender Energie verändert sich dieses so, dass die Entropie wächst. Wird das Volumen constant erhalten, so ergibt sich die Gleichung

$$T d\eta + \mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 = 0.$$

Da $d\eta$ positiv ist, so muss

$$\mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 < 0$$

sein. Man kann ebenso die Entropie constant lassen; dann muss dem System Wärme entzogen werden, die Energie sinkt und es ist wieder

$$\mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 = d\varepsilon = nlg.$$

Wenn dm_1 negativ ist, so muss $\mu_1 > \mu_2$ sein; der Uebergang der Substanz geschieht von der Phase mit grösserem Potential zu der mit kleinerem, sodass auch in dieser Beziehung die Analogie mit dem Verhalten der Electricität bestehen bleibt.

**10. Die Erniedrigung des Gefrierpunktes
des Lösungsmittels durch Electrolyte; von
Harry C. Jones.**

Bestimmungen der Erniedrigung des Gefrierpunktes eines Lösungsmittels durch darin gelöste Substanzen sind kürzlich von Hrn. Loomis¹⁾ und von mir²⁾ selbst ausgeführt worden. Beide Theile haben völlig unabhängig voneinander und nach etwas abweichenden Methoden gearbeitet und wurden für die Mehrzahl der Substanzen verschiedene und in einigen Fällen sogar recht verschiedene Resultate erlangt. Es haben diese Differenzen auch das Interesse des Hrn. F. Kohlrausch gewonnen³⁾, der Andeutungen darüber gemacht hat, inwiefern er die Genauigkeit meiner Arbeit beeinträchtigt glaubt.

Die Frage nun, ob mein Thermometer dieselbe Temperatur angenommen hatte wie die Lösung, scheint mir durch Beobachtungsdaten beantwortet. Nehmen wir an, dass bei einer vorgenommenen Ablesung die Lösung wärmer war als die Thermometerkugel (wärmer, da die Temperatur beim Gefrieren stieg), dann müsste die Quecksilbersäule eine Zeit lang steigen. Thatsächlich stieg sie aber nicht in irgend wahrnehmbarem Grade. Bei kleinen Lösungsvolumen wäre es kaum möglich gewesen, genügende Ablesungen zu erhalten wegen der vergleichsweise raschen Abkühlung und Eisausscheidung, durch die die Lösung sich concentrirte und ihre Temperatur sank. War ein Liter Lösung von einer vergleichsweise grossen Luftkammer umgeben, so kühlte es sich sehr langsam ab und liess Zeit zur Temperaturübertragung auf das Thermometer. Dass das Thermometer die gleiche Temperatur wie die umgebende Flüssigkeit erlangte, scheint mir nichts im Wege zu stehen, denn die vorgenommene Prüfung der Thermometerkugel bezüglich ihres Beeinflusstwerdens durch äusseren Druck hat ergeben, dass sie dünnwandiger war, als vermuthet wurde. Also die Thermometerkugel war nicht so sehr viel dicker, als die Kugel des gewöhnlichen Beckmannthermometers, aber viel länger.

Es wurde das Thermometer zu dieser Prüfung durch einen gut schliessenden Kork in ein gewöhnliches Beckmann-Gefrier-

1) Loomis, Ber. 26. p. 794 und Wied. Ann. 51. p. 500.

2) Jones, Zeitschr. für phys. Chem. 11. p. 110 und p. 529; Phil. Mag. (5) 36. p. 465.

3) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 51. p. 524.

rohr eingeführt und dasselbe vollständig mit Wasser gefüllt. Das seitliche Rohr war mit einem Kork geschlossen, durch den eine rechtwinkelig gebogene Glasröhre führte. Auf diese war ein sehr dickwandiger Gummischlauch geschoben, dessen anderes Ende mit einem Quecksilberreservoir verbunden war. Durch Heben und Senken dieses letzteren wurde der Druck auf das Wasser in dem Rohre und folglich auf die Thermometerkugel regulirt. Das Beckmannrohr tauchte in ein grosses Wasserbad, das so nahe wie möglich auf 4° C. erhalten wurde, um merkliche Temperaturänderung durch den Druck zu vermeiden. Es wurde verhältnissmässig starker Druck angewandt, um besser messbare Wirkungen zu erzielen. In jedem Falle wurde das Mittel aus mehreren Messungen genommen.

Druck	Änderung im Thermometerstand
100 mm Hg	0,016°
150 „ „	0,023°
200 „ „	0,033°

Die Änderung pro 1 mm Hg würde in den drei Fällen also 0,00016°, 0,00015° und 0,00017° betragen.

Wie ich früher¹⁾ mitgetheilt habe, betrug nach Auskunft der dem Laboratorium benachbarten meteorologischen Station die mittlere Barometerschwankung zwischen 2 und 8 Uhr Nachm. weniger als 2 mm Hg und der Fehler aus dieser Quelle würde etwas geringer als 0,0003° sein. Es ist dies etwas mehr, als ich vorausgesetzt, aber andererseits viel zu wenig, um irgendwie ernstlich ins Gewicht zu fallen. Soeben habe ich das grosse Thermometer wiederum mit einem in hundertstel Grade getheilten Beckmann'schen verglichen und gefunden, dass es innerhalb der Ablesungsgrenzen richtig ist. Das Thermometer war ursprünglich nach einem kleineren, in der Reichsanstalt in Berlin corrigirten, graduirt und von mir selbst einige Monate nach den ersten Bestimmungen neu calibriert, wobei irgend eine Veränderung nicht zu entdecken war.

Es scheint mir, dass wenn die *elastische Nachwirkung* irgend welchen Einfluss auf meine Resultate hätte, er doch nicht durch ein Steigen der Quecksilbersäule um 20 cm veranlasst würde, sondern er sich vielmehr aus der Differenz

1) Jones, Zeitschr. für phys. Chem. 12. p. 654.

in der Höhe der Säule für den Gefrierpunkt des Wassers einerseits, den der untersuchten Lösung andererseits ergäbe, da die Höhe der Säule zwischen der Kugel und dem Gefrierpunkt der Lösung in jedem Falle beiden Messungen gemeinsam ist und wir es hier nur mit der Differenz zu thun haben. Das Sinken der Säule von dem Gefrierpunkt des Wassers stellt sich für einen Electrolyten wie Salzsäure annähernd wie folgt dar:

für 0,001 normal	0,16 cm
" 0,01 "	1,50 "
" 0,1 "	13,00 "

Während nun der physikalische Theil der Untersuchung des Hrn. Loomis mit grosser Sorgfalt ausgeführt wurde, lässt sich, soweit ich urtheilen kann, an seinen chemischen Angaben manches beanstanden. Nehmen wir z. B. die Phosphorsäure, bei der die beiderseitigen Resultate am weitesten differiren. Es ist nicht gesagt, wie die benützte Phosphorsäure dargestellt und was wichtiger ist, wie sie gereinigt wurde. Es fehlt auch die Mittheilung, dass eine vorsichtige Analyse vorgenommen worden war. Die Normalstellung von Lösungen nach dem specifischen Gewicht konnte absolut keinen Aufschluss darüber geben, was für Verunreinigungen zugegen waren, sie sollte keinesfalls als entscheidende Methode der Bestimmung der Lösungsstärke dienen. Ebenso gibt andererseits auch die „Leitfähigkeit“ keinen Aufschluss über Verunreinigungen. Es empfiehlt sich immer für die Normalisirung einer Lösung die Anwendung einer chemischen Methode.

Die meinerseits benützte Phosphorsäure wurde im hiesigen Laboratorium aus Phosphor durch Oxydation mit Salpetersäure nach Erdmann's (Anleitung zur Darstellung chemischer Präparate 3.37) dargestellt und gereinigt. Die Lösung in Wasser war mittels chemischer Methoden festgestellt. Ich finde, dass Arrhenius¹⁾ ebenfalls die Gefrierpunktserniedrigung einiger Phosphorsäurelösungen bestimmt hat. Meine und Hrn. Loomis' Resultate sind durch näherungsweise Interpolation gewonnen.

Arrhenius		Loomis		Jones	
(Conc. normal)	Mol. Ernied.	(Conc. normal)	Mol. Ernied.	(Conc. normal)	Mol. Ernied.
0,077	2,61	0,077	1,94	0,077	2,52
0,146	2,40	0,146	1,84	0,146	2,31

1) Arrhenius, Zeitschr. für phys. Chem. 2. p. 491.

Es differiren danach meine Resultate und die von Arrhenius um ungefähr 4 Proc., während die Hrn. Loomis' beiderseits um ca. 25 und 23 Proc. differiren.

Wiederum ist, wo es sich um den Zucker handelt, nur berichtet, dass er gehörig umkrystallisirt war, wonach es sehr wünschenswerth zu wissen erscheint, ob der Experimentator sich von der Abwesenheit aller und jeder unorganischen Substanz, insbesondere ferner von der Abwesenheit von Dextrose überzeugt hat. Ich selbst hatte nicht wenig Schwierigkeiten mir Zucker zu verschaffen, der diesen Bedingungen genügte.

Ausgesprochene Differenzen erscheinen wiederum bei jedem der von uns beiden untersuchten Nichtelectrolyten.

Schliesslich gebe ich in der folgenden Tabelle die „Dissociation“ berechnet einmal aus den Resultaten von F. Kohlrausch über die Leitfähigkeiten, sodann aus meinen Gefrierpunktsresultaten, endlich aus Hrn. Loomis' Resultaten:

Verbindungen	Conc. g-Mol. Normal	Kohlrausch's Resultate a. d. Leitfähigkeit	Meine Resultate aus Gefrier- punktsernied.	Loomis' Resultate a. Gefrier- punktsernied.
NaCl	0,001	98,0%	98,4%	—
	0,01	93,5	90,5	94,4%
	0,1	84,1	84,1	84,3
MgSO ₄	0,001	83,4	82,5	—
	0,005	67,7	69,5	—
	0,05	44,9	39,9	26,9
H ₂ SO ₄	0,003	89,8	86,0	—
	0,005	85,4	83,8	—
	0,05	62,3	60,7	59,2
H ₃ PO ₄	0,002	87,8	85,2	—
	0,01	63,5	68,8	22,2

Das erörterte Problem kann noch nicht als definitiv gelöst betrachtet werden, und bin ich selbst gern bereit, in Verbindung mit Hrn. Loomis in jeder möglichen Weise, nach seinen oder Hrn. Kohlrausch's Vorschlägen zur Feststellung der Thatsachen weiter zu bearbeiten.

Leipzig, Phys.-chem. Laboratorium, März 1894.

11. *Ueber die durch einen äusseren Druck verursachte isothermische Aenderung der Spannkraft gesättigten Dampfes; von N. Schiller.*

Es wurde schon von mehreren Forschern die Möglichkeit der Aenderung hervorgehoben, welche die Spannkraft gesättigten Dampfes bei constanter Temperatur entweder durch die Anwesenheit einer gekrümmten Capillaroberfläche oder durch die Wirkung eines electrischen Feldes erleiden könnte.¹⁾ Im Vorliegenden wird derselbe Gegenstand von einem Gesichtspunkte untersucht, der bis jetzt noch nicht angerührt wurde. Es lässt sich nämlich beweisen, dass die neuen Eigenschaften des gesättigten Dampfes, welche in der Gegenwart einer dampfbildenden Capillaroberfläche oder in einem electrischen Felde zu vermuthen seien, unmittelbar aus den kinematischen Bedingungen herrühren, denen der Ineinandereübergang der Flüssigkeit und des Dampfes unterworfen sein muss. Ausserdem ergibt es sich als Folge der erwähnten kinematischen Eigenschaften eines aus Flüssigkeit und ihrem Dampf zusammengesetzten mechanischen Systems, dass jeder auf die zwischen Dampf und Flüssigkeit bestehende Trennungsfläche wirkender positiver oder negativer Druck, welchen Ursprungs derselbe auch sein möge, das Gleichgewicht des Systems stören muss,

1) Sir W. Thomson, Phil. Mag. p. 448. Decemb. 1871; Fitzgerald, Phil. Mag. p. 382. Nov. 1879; Blondlot, Journ. de physique (2) 3. p. 442. 1884; R. v. Helmholtz, Wied. Ann. 4. p. 522. 1886; E. Warburg, Wied. Ann. 7. p. 394. 1886; J. J. Thomson, Application of Dynamics to Physics and Chemistry. Chapt. XI. p. 158. 1888; Galitzine, Wied. Ann. 9. p. 200. 1888; V. v. Lang, Sitzungsber. d. Wien. Acad. 46. Heft VIII—IX. p. 899. Octob.-Novemb. 1890; Schukowsky, Arbeiten d. physik. Abth. d. Kaiserl. Gesellsch. von Liebhabern d. Naturwissensch. 6. p. 3. 1893; Stoletow und Sokolow (russisch). Gelegentlich der „mathematisch-physik. Untersuch. von Prinz B. Golitzin“. Gelehrt. Schriften der Mosk. Univ. p. 45. Lief. 11. 1894; N. Schiller (russisch). Zwei Aufsätze gelegentlich der Dissertation von Prinz B. Golitzin und der vertheidigenden Commentarien darüber von Prof. P. Nekrassow. Kiew. Univ.-Nachr. p. 1. 1894. Juni-Juli.

welches nun durch eine neue Dampfbildung oder entsprechend durch einen Niederschlag von Dampf wieder hergestellt werden könnte.

Man stelle sich einen Cylinder mit zwei beweglichen gegen seine Axe senkrechten Kolben vor; zwischen den beiden Kolben befinde sich eine Flüssigkeit und ihr gesättigter Dampf. Um das Gleichgewicht der Kolben zu Stande zu bringen, muss man auf jede Flächeneinheit derselben einen der Spannkraft des Dampfes gleichen und entgegengesetzten Druck wirken lassen. Es wird nun vorausgesetzt, dass eine neue auf die Trennungsoberfläche wirkende Kraft entstände, deren auf eine Flächeneinheit bezogene Grösse q sei und deren Richtung mit der in die Flüssigkeit gezogenen Normale zur Trennungsfläche zusammenfalle. Es sei zu untersuchen, ob der entstandene Druck das bestehende Gleichgewicht des betrachteten Systems störe. Zu diesem Zwecke stellen wir uns zwei complementäre Drucke \mathfrak{X}_1 und \mathfrak{X}_2 vor, welche resp. auf jede Flächeneinheit des einen und des anderen Kolben in der Richtung nach innen wirken und dem Drucke q Gleichgewicht halten. Sollten die Werthe von \mathfrak{X}_1 und \mathfrak{X}_2 aus der Gleichgewichtsbedingung als von Null verschieden sich ergeben, so würden wir zum Schluss kommen, dass die Ruhelage des Systems durch den Druck q gestört wäre. Die Gleichgewichtsbedingung für die Kräfte \mathfrak{X}_1 , \mathfrak{X}_2 und q wird aber aus der Thatsache abgeleitet, dass die Arbeit der einander Gleichgewicht haltenden Kräfte bei allen möglichen Verschiebungen ihrer Angriffspunkte entweder gleich Null oder negativ ausfallen muss. Bezeichnet man die möglichen Verschiebungen der beiden Kolben und der Trennungsebene zwischen Dampf und Flüssigkeit entsprechend mit δx_1 , δx_2 , δx und rechnet die Richtungen derselben als positiv in den positiven Richtungen der Kräfte \mathfrak{X}_1 , \mathfrak{X}_2 und q , so kommt man zur folgenden Gleichgewichtsbedingung:

$$(1) \quad \mathfrak{X}_1 \delta x_1 + \mathfrak{X}_2 \delta x_2 + q \delta x \leq 0.$$

Die Verschiebungen δx_1 , δx_2 , δx sind dadurch mit einander verbunden, dass bei allen möglichen Werthen derselben die Quantität des neugebildeten oder niedergeschlagenen Dampfes der ab- entsprechend zunehmenden Quantität der Flüssigkeit gleich bleiben muss. Bezeichnet man durch s und σ die spe-

cifischen Dampf- und Flüssigkeitsvolumina, so wird die erwähnte Bedingung durch die Gleichung

$$\frac{\delta x + \delta x_1}{\sigma} = \frac{\delta x - \delta x_2}{s}$$

oder

$$(2) \quad (s - \sigma) \delta x + s \delta x_1 + \sigma \delta x_2 = 0$$

ausgesprochen. Es ist leicht zu ersehen, dass die Gleichung (2) auch den Fall in sich einschliesst, wo die Verschiebungen ohne jegliche Verdampfung vor sich gehen, wobei

$$\delta x + \delta x_1 = 0, \quad \delta x - \delta x_2 = 0, \quad \delta x_1 = -\delta x_2.$$

Addirt man nach der bekannten Regel die mit einem willkürlichen Factor λ multiplicirte Gleichung (2) zu der Bedingung (1) und setzt man nachher die Coefficienten bei den nun als vollkommen willkürlich zu betrachtenden Grössen δx_1 , δx_2 , δx gleich Null, so erhält man

$$(3) \quad q + \lambda(s - \sigma) = 0, \quad \mathfrak{X}_1 + \lambda s = 0, \quad \mathfrak{X}_2 + \lambda \sigma = 0,$$

woraus folgt:

$$(4) \quad \mathfrak{X}_1 = q \frac{s}{s - \sigma}, \quad \mathfrak{X}_2 = q \frac{\sigma}{s - \sigma},$$

wobei unter s und σ diejenigen Werthe zu verstehen sind, welche dem Endzustand des hergestellten Gleichgewichts entsprechen.

Wir kommen also zum Schluss, dass das Gleichgewicht unseres Systems durch den Druck q gestört werden muss und dass bestimmte neuangebrachte Kräfte erforderlich sind, um dasselbe wiederherzustellen. Die Nothwendigkeit des Anbringens einer neuen Kraft \mathfrak{X}_2 zur Erhaltung des Gleichgewichts des mit dem Dampf in Berührung stehenden Kolben lässt sich dadurch erklären, dass die Spannkraft des Dampfes durch den Druck q um die Grösse \mathfrak{X}_2 sich geändert habe. Was aber die Kraft \mathfrak{X}_1 betrifft, so wird dieselbe aus zweien zusammengesetzt: aus dem Druck q , welcher durch die Flüssigkeit auf den mit derselben in Berührung stehenden Kolben übertragen wird und aus der auf dieselbe Weise übertragenen neu entstandenen additiven Spannkraft des Dampfes, da, wie aus (3) zu ersehen ist:

$$\mathfrak{X}_1 = \mathfrak{X}_2 + q.$$

Das Entstehen der additiven Dampfspannung könnte aber bei constanter Temperatur nur durch eine neue Dampfbildung oder durch einen neuen Dampfniederschlag zu Stande gebracht werden und zwar so, dass, je nachdem der Druck q in die Flüssigkeit oder weg von derselben in den Dampf gerichtet wird, eine neue Flüssigkeitsquantität verdampft oder bez. aus dem Dampf niedergeschlagen werde. Es scheint also, als ob auf die Trennungsfläche zwischen Dampf und Flüssigkeit wirkende Druck- und Zugkräfte eine Fähigkeit hätten, den Dampf aus der Flüssigkeit in gewisser Proportion herauszudrücken oder bez. in dieselbe hineinzuziehen. Die erwähnte Fähigkeit kann aber jedenfalls nur solange bestehen, inwieweit die kinematische Bedingung (2) durch die genannten Kräfte nicht etwa geändert werde. Das letzte könnte zum Beispiel in dem Falle geschehen, wenn die an die Trennungsfläche angreifenden Kräfte die gegenseitige Verwandlung von Dampf und Flüssigkeit auf irgend eine Weise verhindern und die Ausdehnung des gesättigten Dampfes sowohl seine Compression ohne entsprechende Verdampfung oder bez. Dampfniederschlag gestatten würden. Besteht aber die Bedingung (2) durch den Druck ungeändert fort, so genügt sie vollständig dazu, um isothermische Dampfspannungsänderungen aus Trennungsflächenkräften zu erklären, ohne besondere Voraussetzungen jeglicher Umgestaltungen der Molecülstructur nöthig zu machen. Ändert sich also wirklich die Dampfspannung in der Nähe einer Capillaroberfläche oder in einem electrischen Felde, so wird dies einzig und allein durch die an der Trennungsfläche wirkenden Capillar- oder electrischen Druckkräfte verursacht und könnte ohne diese letzteren nicht zu Stande gebracht werden.

Bezeichnet man also die Hauptkrümmungsradien einer capillaren Trennungsoberfläche mit r und r' , die entsprechende Capillaritätsconstante mit T , so findet man die durch den Capillardruck hervorgerufene Dampfspannungsänderung gleich

$$(5) \quad \pm T \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{r'} \right) \frac{\sigma}{s - \sigma},$$

welche positiv oder negativ zu nehmen ist, je nachdem die Krümmungsradien weg von der Oberfläche in die Flüssigkeit oder in den Dampf gerichtet sind.

Um zu dem Falle eines electrischen Feldes überzugehen, bezeichne man mit K und K' die dielectricischen Constanten des Dampfes und der Flüssigkeit, mit φ die entsprechende Potentialfunction, mit R die Intensität des electrischen Feldes an entsprechender Stelle der Trennungsoberfläche, mit n die in den Dampf gerichtete Normale, mit θ die nur für den Dampf in Betracht kommende von Helmholtz'sche Constante; dann ergibt sich die Grösse der durch den electrischen Druck verursachten Dampfspannungsänderung gleich:

$$(6) \quad - \left[R^2 \left(\frac{K' - K}{8\pi} + \frac{\theta}{2} \right) - \left(\frac{\partial \varphi}{\partial n} \right)^2 \frac{(K' - K)^2}{8\pi K'} \right] \frac{\sigma}{s - \sigma}.^1)$$

Ist die Flüssigkeit leitend, so geht die Grösse (6) in folgende über

$$(7) \quad - R^2 \left(\frac{K}{8\pi} + \frac{\theta}{2} \right) \frac{\sigma}{s - \sigma}.$$

Ausserdem kann auch ein Fall vorkommen, der von anderen Forschern noch nicht in Betracht gezogen wurde und wo bei der fortbestehenden Bedingung (2) eine Dampfspannungsänderung zu erwarten wäre; es ist nämlich der Fall, wo der zu einer neuen Dampfbildung nöthige Druck auf die Trennungsfläche durch ein dem Dampfe beigemischtes Gas ausgeübt würde. Ist der Partialdruck des beigemischten Gases gleich p , so würde nach dem Vorhergesagten eine Vergrösserung der Dampfspannung um

$$\frac{\sigma}{s - \sigma}$$

erfolgen.

Kiew, Juli 1894.

1) Wie es aus den Formeln (15) und (27) der in demselben Bande stehenden Aufsatzes des Verfassers: „Ueber die von der Variation electrostatischer Energie abgeleiteten electrischen ponderomotorischen Kräfte“ folgt.

Verhandlungen

der

Physikalischen Gesellschaft zu Berlin.

Sitzung vom 20. April 1894.

Vorsitzender: Hr. E. DU BOIS-REYMOND.

Hr. A. König sprach über

Eine bisher noch nicht beobachtete Form angeborener Farbenblindheit (Pseudo-Monochromasie).

Die bisher untersuchten Farbensysteme lassen sich in drei Hauptgruppen unterscheiden je nach der Anzahl der Grundempfindungen, auf welche sich die Gesamtheit ihrer Farbeempfindungen zurückführen lässt.

1. Trichromatische Systeme: ihnen gehört die grösste Anzahl der Menschen (96 Proc. der Männer, $99\frac{2}{3}$ Proc. der Frauen) an. Das Spectrum wird bei ihnen durch die bekannte Reihenfolge der sieben NEWTON'schen Farben gebildet. Charakteristisch für diese Systeme ist: erstens, dass die Empfindung Weiss durch kein monochromatisches Licht erzeugt werden kann, sondern nur durch Mischung verschiedener (mindestens zweier) monochromatischer Lichter, und zweitens, dass die Empfindlichkeit für Wellenlängenänderung im Spectrum zwei Maxima besitzt, von denen das eine im Gelb, das andere im Blaugrün liegt.

2) Dichromatische Systeme: ungefähr 4 Proc. der Männer, $\frac{1}{3}$ Proc. der Frauen umfassend. Das langwellige Ende des Spectrums erscheint wahrscheinlich in einem tiefen Gelb, vielleicht gesättigter als das Gelb des normalen Auges; mit abnehmender Wellenlänge nimmt diese Sättigung immer mehr ab, bis in der dem normalen Auge blaugrün erscheinenden Spectralregion völlig farbloses Weiss empfunden wird. Dieses Weiss erhält dann einen bläulichen Ton, die Sättigung wird immer grösser und ist am kurzwelligen Ende des Spectrums dieselbe wie beim normalen Auge. Hier ist also Weiss im Spectrum enthalten und zugleich fällt diese weiss aussehende Stelle zusammen mit dem Orte des einzigen hier vorhandenen Maximums der

Empfindlichkeit für Wellenlängenänderung. Diese Empfindlichkeit ist eine ungemein grosse, denn es beträgt nach den Untersuchungen von Hrn. E. BRODHUN der wahrscheinliche Fehler für eine Einstellung auf Farbengleichheit nur $0,15 \mu\mu$. Die dichromatischen Farbensysteme zerfallen in zwei Typen, welche sich nur durch den Ort der grössten Helligkeit im Spectrum unterscheiden. Bei dem ersten Typus (den „Grünblinden“) liegt die maximale Helligkeit im Dispersionsspectrum des Gaslichtes ungefähr bei $610 \mu\mu$, bei dem zweiten Typus (den „Rothblinden“) bei $570 \mu\mu$.

3. Monochromatische Systeme: bisher nur bei wenigen Individuen genauer untersucht. Das ganze Spectrum erscheint als ein farbloses Band, welches in der Gegend von $580 \mu\mu$ seine grösste Helligkeit besitzt. Von einer Empfindlichkeit gegen Wellenlängenänderung kann hier im gewöhnlichen Sinne keine Rede sein, da allen Spectralregionen durch geeignete Abstufung ihrer objectiven Intensität das gleiche Aussehen ertheilt werden kann.

Die jetzt neu aufgefundene Form der Farbenblindheit bildet nun einen Uebergang zwischen den monochromatischen Systemen und dem „rothblinden“ Typus der dichromatischen Systeme. Das Spectrum erscheint bei oberflächlicher Betrachtung als ein farbloses Band, dessen grösste Helligkeit ungefähr bei $570 \mu\mu$ liegt. Werden aber die beiden Enden des Spectrums isolirt und behufs genauerer Vergleichung unmittelbar neben einander gebracht, so zeigt sich doch, dass sie etwas verschieden gefärbt sind, und zwar wird das langwellige Ende für gelblich, das kurzwellige für bläulich erklärt. Auch die Mitte des Spectrums, welche rein grau erscheint, kann unter diesen Umständen von den Enden mit einiger Anstrengung unterschieden werden. Theile des Spectrums aber, welche geringeren Abstand von einander haben, erscheinen völlig gleich; doch lässt sich nachweisen, dass der schnellste Umschlag im Farbenton ebenso wie bei den dichromatischen Systemen in derjenigen Spectralregion vor sich geht, welche dem normalen Auge blaugrün erscheint. Leider verhinderte eine grosse Lichtscheu (die auch bei monochromatischen Systemen gewöhnlich vorhanden zu sein pflegt), sowie ein bei angestrenzter Beobachtung auftretender heftiger Kopfschmerz eine Untersuchung,

ob auch hier ein PURKINJE'sches Phänomen vorhanden war. Aus demselben Grunde war es auch unmöglich, eine weitere Analyse des Farbensystems, wie sie seiner Zeit von Hrn. C. DIETERICI und mir ausgeführt worden ist, vorzunehmen. Doch lässt sich aus der Helligkeitsvertheilung mit grosser Wahrscheinlichkeit schliessen, dass die Gestalt der Curve, welche die Vertheilung der gelben (warmen) Grundempfindung angiebt, mit derjenigen der gleichen Empfindung bei dem „rothblinden“ Typus der Dichromaten übereinstimmt.¹⁾

Sitzung vom 4. Mai 1894.

Vorsitzender: Hr. E. DU BOIS-REYMOND.

Hr. E. Pringsheim hielt folgenden

Nachruf an FRANZ SCHULZE-BERGE.

Am 21. März d. J. starb zu Brooklyn N. Y. unser auswärtiges Mitglied Dr. FRANZ SCHULZE-BERGE im 39. Lebensjahre. Die älteren Mitglieder werden sich seiner noch erinnern, er wird ihnen noch vor Augen stehen, der jugendkräftige, blühende Mann mit den seltsam leuchtenden Augen, aus denen neben dem fröhlichen Lebensmuth des Rheinländers tiefe Begeisterungsfähigkeit und edler Idealismus strahlten. Dazu kam eine eigenthümlich kurze, etwas hastige Art des Sprechens, welche seiner Rede eine grosse Lebhaftigkeit verlieh und zugleich den Eindruck des Zuverlässigen und Durchdachten machte.

Im Jahre 1856 in Obercassel bei Bonn als Sohn des dortigen evangelischen Pfarrers geboren, erhielt SCHULZE-BERGE seine Gymnasialbildung in Bonn, wo er 1872 das Zeugniß der Reife erwarb. Nachdem er sich acht Semester lang in Marburg, Heidelberg, Berlin und Strassburg dem Studium der Mathematik und Physik gewidmet hatte, kehrte er nach Berlin zurück, um sein Oberlehrerexamen abzulegen. Sodann arbeitete er weiter physikalisch im Berliner Universitäts-

1) Eine ausführlichere Darstellung findet sich in der Zeitschrift f. Psychol. u. Physiol. der Sinnesorgane Bd. VII. p. 161.

laboratorium unter Leitung von HERMANN VON HELMHOLTZ, an den er sich eng anschloss. Hier arbeitete in demselben Zimmer der damalige Student HEINRICH HERTZ, und der gemeinsame Arbeitsraum wurde für die beiden jungen Männer die Wiege einer engen, erst durch den Tod des Einen getrennten Freundschaft. SCHULZE-BERGE war einer der Opponenten bei der Promotion von HERTZ und die letzten Zeilen die er drucken liess, waren ein im Electrical Engineer erschiebener Nachruf an seinen im Tode vorangegangenen Freund.

Im Jahre 1880 promovierte SCHULZE-BERGE in Berlin mit einer Dissertation: „Ueber die Electricitätserregung beim Contact von Metallen und Gasen.“ Er wies nach einer neuen Methode electrometrisch, wenigstens qualitativ das Entstehen einer Potentialdifferenz durch Berührung gewisser Metalle mit einigen Gasen nach. Ausserdem ist diese Arbeit bemerkenswerth durch eine scharfe, aber rein sachliche Kritik einer Arbeit von FRANZ EXNER, worin dieser die Unzulänglichkeit der Contacttheorie nachgewiesen und den Sieg der chemischen Theorie entschieden zu haben glaubte. SCHULZE-BERGE gelang es, in der wichtigsten Beweisführung EXNER's einen fundamentalen Fehler nachzuweisen, der jene Folgerungen zu Fall brachte. Obwohl EXNER genöthigt war, diesen Fehler zugeben, entstand noch eine weitere Polemik zwischen beiden, bei welcher SCHULZE-BERGE zweimal in WIEDEMANN's Annalen das Wort ergriff, und sehr energisch den Standpunkt der Contacttheorie wahrte.

Nach seinem Doctorexamen machte SCHULZE-BERGE zunächst sein Probejahr am Gymnasium in Charlottenburg ab und wurde dann am Berliner Louisenstädtischen Gymnasium als Lehrer angestellt. Aber die Lehrthätigkeit füllte ihn nicht vollständig aus, er setzte seine experimentellen Arbeiten im Physikalischen Institut fort und hat im Jahre 1885 der Physikalischen Gesellschaft über seine Studien Bericht erstattet in einem Vortrage: „Leitung der Electricität in einigen dielectrischen Substanzen.“

Da die Berliner Verhältnisse ihm keine Aussicht boten, sich, wie es sein Wunsch war, ganz der physikalischen Forschung hingeben zu können, so entschloss er sich im Jahre 1887 nach Amerika auszuwandern, wohin ihm schon zwei seiner

Brüder vorangegangen waren. Hier bekam er eine Anstellung bei Edison, dem er zunächst bei der Einrichtung seines grossen Laboratoriums in Orange N. J. werthvolle Dienste leistete. Sodann beschäftigte er sich mit der Construction physikalisch-technischer Messapparate und löste die ihm von Edison gestellte Aufgabe, Phonogramme galvanoplastisch zu vervielfältigen. Im Jahre 1892 verliess er das Edison'sche Laboratorium und gründete mit seinem Bruder Hermann zusammen ein technisches Institut in Brooklyn. Aus diesem ging seine im 50. Bande von Wiedemann's Annalen beschriebene Rotationsluftpumpe hervor, bei welcher das arbeitende Quecksilber nicht wie bei den anderen derartigen Vorrichtungen abwechselnd gehoben und gesenkt wird, sondern sich in einem continuirlich rotirenden Apparat befindet. Eine Einführung dieser Pumpe in die Praxis sollte er nicht mehr erleben. Nach kurzem Unwohlsein machte ein Herzschlag am 21. März 1894 seinem Leben ein frühes Ende.

In ihm ging ein Mann dahin, der von lebhafter Begeisterung für die Wissenschaft erfüllt war, und der mit entschiedenem experimentellem Geschick einen scharfen kritischen Verstand und einen guten Blick für die Praxis vereinigte. Er war einer der drüben nicht allzu zahlreichen Deutschen, welche geeignet sind, in der neuen Welt die Achtung vor deutscher Tüchtigkeit, deutscher Ehrlichkeit und deutschem Fleiss zu heben und zu verbreiten.

Die Physikalische Gesellschaft verliert in ihm ein langjähriges treues Mitglied, die „Fortschritte der Physik“ einen fleissigen Mitarbeiter. Viele von uns betrauern in dem Dahingegangenen einen zuverlässigen, treuen Freund und einen lieben Bekannten.

Hr. A. König sprach dann

Ueber die Anzahl der unterscheidbaren Helligkeitsstufen und spectralen Farbentöne.

Der Inhalt des Vortrages wird an anderem Orte veröffentlicht werden.

Sitzung vom 1. Juni 1894.

Vorsitzender: Hr. E. DU BOIS-REYMOND.

Der Vorsitzende gedachte des schweren Verlustes, welchen die physikalische Gesellschaft durch den am 21 Mai erfolgten Tod ihres zweiten Vorsitzenden

August Kundt

erlitten hat. Er wies auf die grossen Verdienste hin, welche der Verstorbene sich um die Gesellschaft erworben, sowie auf die rege Theilnahme, die er bereits als junger Gelehrter in den sechziger Jahren und dann später bei seiner Rückkehr nach Berlin stets an den Verhandlungen bewiesen habe. Die Anwesenden erheben sich zu Ehren des Verstorbenen.¹⁾

Hr. A. König berichtete dann (nach gemeinsam mit Hrn. J. Zumpt angestellten Versuchen)

Ueber die lichtempfindliche Schicht in der Netzhaut des menschlichen Auges.

Durch Modification einer der PURKINJE'schen Methoden, die Aderfigur der Netzhaut entoptisch wahrnehmbar zu machen, kann gezeigt werden, dass die Perception für die verschiedenen Spectralfarben in verschiedenen Schichten der Netzhaut stattfindet, und zwar erfolgt sie um so weiter nach aussen, je grösser die Wellenlänge des Lichtes ist. Nur Gelb und Roth scheinen in derselben Schicht empfunden zu werden. Der Ort für die Gesamtheit der empfindenden Schichten fällt ungefähr mit der Stäbchen- und Zapfenschicht zusammen, scheint sie aber an Dicke etwas zu übertreffen.

Aus mehreren anderen entoptischen Erscheinungen lässt sich eine Bestätigung für diese Befunde herleiten.²⁾

1) Vgl. weiter unten p. 61.

2) Eine vorläufige Mittheilung über diese Versuche findet sich in den Sitzungsberichten der Berliner Akademie vom 24. Mai 1894. Eine ausführlichere Darstellung soll später in der Zeitschr. für Psychologie u. Physiol. veröffentlicht werden.

Hr. H. du Bois sprach darauf über:

Die Widerstandsänderungen von Wismuthspiralen in intensiven magnetischen Feldern (nach Versuchen des Hrn. J. B. Henderson).

Trotz der Arbeiten RIGHI's, LEDUC's, VAN AUBEL's, LENARD's und HOWARD's, BRUGER's und anderer Physiker blieb betreffs der Beziehungen des Widerstandes von Wismuthdraht zur Magnetisirung sowie namentlich auch zur Temperatur noch Manches aufzuklären übrig. Es war daher der Wunsch KUNDT's, dass diese Beziehungen im hiesigen Institut weiter untersucht werden sollten; die bezüglichen Versuche des Hrn. J. B. HENDERSON sollen unten kurz beschrieben werden.

Zunächst handelte es sich darum, die Curve, welche das Verhältniss des Widerstands im magnetischen Felde zum normalen Widerstande als Function der Feldintensität darstellt, bis zu dem jezt erreichbaren Grenzwert der letzteren fortzusetzen. In meiner Mittheilung an die physikalische Gesellschaft vom 2. März d. J.¹⁾ gab ich als Grenzwert ca. 38000 C. G. S. Einheiten an und sprach die auf Extrapolation beruhende Vermuthung aus, dass der Widerstand eines Wismuthdrahtes dabei verdreifacht erscheinen würde. Mittels einer kleinen Wismuthspirale von nur 6 mm Durchmesser zwischen besonders angefertigten Polschuhen hat sich nun jene Vermuthung bestätigen lassen; die erwähnte Curve, welche von Hrn. BRUGER bislang bis zu Feldintensitäten von 15000 C. G. S. erhalten wurde und vom Werthe 4000 aufwärts fast geradlinig ist, behält diesen Verlauf auch in intensiveren Feldern bei. Der Widerstand der Spirale stieg bei Zimmertemperatur von ca. 10 Ohm beim Felde Null bis ca. 33 Ohm beim Felde 39000 C. G. S.

Bei niedrigeren Temperaturen ist die Aenderung eine relativ noch erheblichere, bei höheren dagegen eine geringere. Es ist nicht ausgeschlossen, dass eine Temperatur existirt, bei der die Aenderungen im magnetischen Felde schwinden; über die Frage, ob diese Temperatur etwa mit dem Schmelzpunkt des Wismuths zusammenfällt, kann nur der Versuch ent-

1) Vgl. auch Wied. Ann. 51. p. 546. 1894.

scheiden. Des leicht schmelzbaren Kittes der käuflichen Spiralen halber konnte bei solchen Temperaturen bislang noch nicht gearbeitet werden.

Die Curven, welche den Widerstand als Function der Feldintensität darstellen, sind als Contourlinien auf derjenigen Fläche zu betrachten, welche den Widerstand in seiner Abhängigkeit von den beiden Variablen Temperatur und Feldintensität, darstellt. Von der anderen Contourlinienschaar, d. h. von den Temperaturcurven bei constantem Felde, sind auch einige bestimmt worden. Beim Felde Null steigt der Widerstand linear mit der Temperatur und zwar mit dem Temperaturcoefficient 0,0037 pro Grad. Bei zunehmender Feldintensität nimmt jener Coefficient ab, bis er bei ca. 8000 C. G. S. schwindet, das Wismuth sich daher in diesem Felde etwa wie Manganin verhält; bei intensiveren Feldern wird der Coefficient negativ.

Bevor für mehrere Wismuthspiralen und womöglich auch für andere Metalle genauere Curvenschaaren beider Gattungen bestimmt sein werden, was in Aussicht genommen ist, wäre der Versuch einer theoretischen Erklärung dieser merkwürdigen und unerwarteten Erscheinungen wohl noch als verfrüht zu betrachten. Schliesslich sei erwähnt, dass keine Spur von „statischer Hysteresis“ gefunden wurde, und falls eine rein zeitliche Verzögerung stattfinden sollte, so übertrifft sie jedenfalls die Grössenordnung einer Secunde.

Hr. E. Pringshelm hielt folgenden, durch Projectionen erläuterten Vortrag (nach gemeinsam mit **Hrn. Gradenwitz** ausgeführten Versuchen).

Photographische Reconstruction von Palimpsesten.

Bisher hat die photographische Kunst bei der Wiedergabe antiker Handschriften ihre Aufgabe wesentlich darin gesehen, ein möglichst getreues Bild des Originals zu liefern. Allein darüber hinaus ist die Photographie befähigt, wie dies zu forensischen und astronomischen Zwecken längst ausgeübt wird, Bilder herzustellen, bei denen die Contraste in der Lichtwirkung stärker sind als auf dem Original, und welche daher dem Auge mehr Details sichtbar machen, als das Original es vermag.

Noch einen Schritt weiter kann man bei Palimpsesten gehen, d. i. solchen Pergamenten, die unter der zumeist in die Augen fallenden Schrift noch Spuren einer älteren Schrift aufweisen, welche für die Zwecke des zweiten Schreibers abgewaschen war. Hier besteht in den meisten Fällen die Hauptaufgabe und die Hauptschwierigkeit darin, die ältere Schrift zu entziffern. Somit stellt sich der Photographie die Aufgabe dar, auf dem Bilde die spätere Schrift verschwinden und die Urkunde dem Auge in der Gestalt erscheinen zu lassen, welche sie vor der Entstehung der zweiten Schrift hatte.

Diese Aufgabe wird durch folgende Methode gelöst.

Es werden zwei Negative *A* und *B* hergestellt, welche geometrisch congruent, aber in der Wiedergabe der Intensitätsverhältnisse sehr verschieden sind. *A* zeigt die ältere Schrift möglichst schwach, die jüngere deutlich, *B* die ältere möglichst eben so stark wie die jüngere. Von *B* wird ein Diapositiv *B'* gefertigt und dieses auf das Negativ *A* so gelegt, dass die empfindlichen Schichten sich berühren und die entsprechenden Theile beider Bilder sich decken. Wenn man die beiden aufeinandergelegten Platten im durchgehenden Lichte betrachtet, so sieht man im günstigen Falle die ältere Schrift allein, dunkel auf hellerem Grunde. Denn es ist

	Grund	ältere Schrift	jüngere Schrift
Negativ <i>A</i>	dunkel	dunkel	hell
Positiv <i>B'</i>	hell	dunkel	dunkel

Also im durchgehenden Lichte: dunkel + hell dunkel + dunkel hell + dunkel.

Ist hierbei die Dichtigkeit der Platten so getroffen, dass

$$\text{hell} + \text{dunkel} = \text{dunkel} + \text{hell}$$

ist, so unterscheidet sich die jüngere Schrift nicht mehr vom Grunde und es tritt nur die ältere Schrift dunkel auf minder dunklen Grunde hervor.

Von den aufeinandergelegten Platten kann man dann ein copirfähiges Negativ *C* anfertigen, welches nur die ältere Schrift aufweist.

Dieses Verfahren wurde an einem der Königlichen Bibliothek zu Berlin gehörigen Manuskripte erprobt, bei welchem die neuere Schrift intensiv schwarz war, die ältere, viel grössere und ziemlich gut erhaltene, einen gelblichen Ton zeigte.

Das Negativ *A* wurde auf einer Eosinsilberplatte (von SCHLEUSSNER) mit Hülfe einer Gelbscheibe hergestellt, lange exponirt und ziemlich flau entwickelt; das Negativ *B* auf gewöhnlicher Bromsilbergelatineplatte (SACHS) gut exponirt und mit starkem Bromkalizusatze hart entwickelt. Das Diapositiv *B'* wurde im Copirrahmen ziemlich kurz exponirt und möglichst hart entwickelt. Auf diese Weise gelang es leicht, die gewünschte Intensitätsverschiedenheit beider Bilder zu erzielen. Die richtige Dichtigkeit des Diapositivs *B'* wurde nach mehrfachem Probiren getroffen.

Weit grössere Schwierigkeiten machte die Erfüllung der zweiten Bedingung, nämlich der geometrischen Congruenz beider Aufnahmen. Der zur Erreichung dieses Zwecks nöthige, vollständig stabile Apparat wurde uns von Hrn. H. C. VOGEL in dem astrophysikalischen Observatorium zu Potsdam gütigst zur Verfügung gestellt. Bei diesem Apparate war das Object und die Camera auf dem gleichen eisernen Stativ unverrückbar befestigt, und es wurde Sorge getragen, dass die Platte in der Cassette und diese in der Camera bei den beiden correspondirenden Aufnahmen genau die gleiche Lage hatte. Trotzdem gelang es erst dann, zwei vollkommen congruente Bilder zu erzielen, als man die Aufnahme *B* durch eine farblose Glasplatte hindurch vornahm, welche genau die gleiche Dicke besass, wie die zur Aufnahme *A* benutzte Gelbscheibe.

Das Negativ *A* und das Positiv *B'* wurden mit Hülfe einer Lupe sorgsam zur genauen Deckung gebracht und in einem Rahmen festgeklemt. Bei der Herstellung des Negativs *C* musste darauf geachtet werden, dass das Object sich in genügend grosser Entfernung vom Objectiv befand, weil die beiden übereinander liegenden Bilder nicht genau in derselben Ebene liegen und sich daher nur im senkrecht durchfallenden Lichte vollkommen decken.

Hrn. Generaldirector WILMANNs sei für die gütige Ausfolgung der benutzten Handschrift, Hrn. H. C. VOGEL für die freundliche Gewährung von Apparat und Arbeitsraum und ihm, sowie Hrn. SCHINER für die sachkundigen Rathschläge, womit diese Herren die Arbeit förderten, aufrichtiger Dank ausgesprochen.

Sitzung vom 15. Juni 1894.

Vorsitzender: Hr. H. v. HELMHOLTZ.

Hr. W. von Bezold hielt folgende

Gedächtnissrede auf AUGUST KUNDT.

Wenige Monate sind vergangen, seitdem wir uns an dieser Stelle versammelten, um das Andenken eines Mannes zu ehren, der gleich einem leuchtenden Meteor mit einem Male am wissenschaftlichen Himmel erschienen war, um nach wenigen Jahren unglaublich reichen Schaffens der Welt wieder entrückt zu werden, lange vor der Zeit, welche die Natur sonst dem Menschenleben als Grenze gesteckt hat.

Noch sind die Worte kaum verklungen, mit welchen damals das Leben und Wirken eines HEINRICH HERTZ geschildert wurde, noch fühlen wir das Nachzittern des Schmerzes, der uns bei der Nachricht vom Tode dieses grossen Forschers und edlen Menschen ergriffen hatte, und wieder ruft uns ein ähnliches Ereigniss zusammen, um der gleichen traurigen Pflicht zu genügen.

Abermals hat die Physik einen schweren Verlust zu beklagen; abermals wurde ihr einer ihrer glänzendsten Vertreter, im kräftigsten Mannesalter stehend, vor der Zeit jählings entrisen.

AUGUST KUNDT, der bisherige II. Vorsitzende unserer Gesellschaft, in dessen Haus wir uns so oft zu gemeinsamer Thätigkeit zusammenfanden, dessen sachkundiger Führung und mannigfachen Anregung wir so viel verdanken, AUGUST KUNDT, der von dieser Stelle aus so oft zu seinen Zuhörern gesprochen und sie für die Wissenschaft begeistert hat, er ist nicht mehr.

Gestatten Sie mir einige Worte zu seinem Andenken zu sprechen und sein Leben und Wirken, so gut ich es vermag, in Kürze zu schildern:

AUGUST ADOLF EDUARD EBERHARD KUNDT war geboren zu Schwerin am 18. November 1839 als Sohn eines Commissars des grossherzoglichen Marstalls und dessen Gemahlin LUISE geb. ENGEL, und zwar als der siebente unter zwölf Geschwistern. Der Vater war ein geistig sehr regsamer Mann,

der sich, obwohl er nur mangelhaften Unterricht genossen hatte, doch durch eigenen Fleiss vielerlei Kenntnisse erwarb, verschiedene Sammlungen anlegte u. s. w., und auch im Sohne vielseitiges Interesse zu wecken verstand, so dass insbesondere KUNDT's Geschicklichkeit im Zeichnen und Modelliren auf diesen Einfluss zurückzuführen ist. Die Mutter war eine äusserst thätige Frau, vom Morgen bis zum Abend beschäftigt, das Hauswesen zusammenzuhalten, was bei zwölf Kindern, unter denen elf Söhne, keine kleine Aufgabe war.

Das Interesse für die Naturwissenschaften trat bei dem jungen KUNDT, wie dies bei ähnlich veranlagten Naturen gewöhnlich der Fall zu sein pflegt, schon früh hervor. Schon als Schüler construirte er mit grossem Geschick selbsterdachte Apparate, auch secirte er mit Vorliebe selbstgesammelte Thiere und verrieth damals schon das Interesse für medicinische Studien, welches ihn auch im späteren Leben nie verlassen hat.

Da er sich im elterlichen Hause für seine Versuche ein besonderes Zimmer eingerichtet, und dies der optischen Experimente wegen mit schwarzen Vorhängen versehen hatte, so wurde ihm von Seiten der Dienstleute der Name des Zaubersers gegeben, das Zimmer aber als Hexenküche bezeichnet.

Seine Gymnasialbildung erwarb er in seiner Vaterstadt an dem Gymnasium Fridericianum.

An dieser Anstalt, welche damals unter der Leitung des Directors WEX stand, wurde sehr viel Werth auf wörtliches Auswendiglernen gelegt, namentlich von Gedichten.

KUNDT schrieb sein gutes Gedächtniss vorzugsweise diesen Uebungen zu.

Thatsächlich wusste er bis zu seinem Tode einen grossen Theil der Dichtungen von SCHILLER, GOETHE, GEIBEL, LENAU und anderen wörtlich auswendig.

Nachdem er das Zeugniss der Reife erlangt hatte, verliess er das Gymnasium zu Michaelis 1859, um an der Universität Leipzig Mathematik und Naturwissenschaften zu studiren.

Ursprünglich hatte er bei seiner Neigung für die praktische Seite der Naturwissenschaften die Absicht, das Polytechnicum in Karlsruhe zu besuchen, ein Gedanke, den er übrigens schon bald aufgegeben zu haben scheint.

In Leipzig studirte er bis Ostern 1861, nachdem er bei

BRUHNS, ERDMANN, HANKEL; NAUMANN, A. F. MÖBIUS (dem Mathematiker) und anderen Vorlesungen gehört hatte. Hierauf ging er nach Berlin, um seine Studien unter ENCKE, FÖRSTER, KUMMER, DOVE und MAGNUS fortzusetzen.

Bei MAGNUS trat er auch in das Laboratorium ein, und unter dem Einflusse jenes ausgezeichneten Experimentators entwickelte sich KUNDT's ungewöhnliche natürliche Begabung für experimentelle Arbeiten zu jener Höhe, die wir alle an ihm bewunderten, und der er einen grossen, vielleicht den grössten Theil seiner Erfolge verdankte.

Es war sehr interessant, KUNDT über diesen Abschnitt seines Lebens sprechen zu hören, und zu erfahren, mit wie ausserordentlich einfachen Verhältnissen der junge Forscher damals zu rechnen hatte, und wie man allenthalben auf die eigene Geschicklichkeit angewiesen war, wo heute die vollkommensten Hilfsmittel zu Gebote stehen.

Ich erinnere mich sehr wohl daran, wie KUNDT bei Gelegenheit eines der Stiftungsfeste unserer Gesellschaft davon erzählte, welch' wichtige Rolle eine grosse Kiste mit Holz und der zugehörigen Säge in dem MAGNUS'schen Laboratorium gespielt habe, und wie oft dieses Material genügen musste, um allerlei Hilfsapparate zu schaffen.

Uns Kindern einer älteren Generation sind derartige Verhältnisse freilich aus eigener Erfahrung genugsam bekannt, dagegen dürfte es den jüngeren Herren sehr schwer werden, sich einmal in die Zeiten zurückzusetzen, wo kein Leuchtgas zur Verfügung stand, was freilich in grossen Städten schon damals ein überwundener Standpunkt war, wo es noch keine Wasserleitung gab, wo es für selbstverständlich galt, dass man nur die eigentlichen feinen Messapparate bei dem Mechaniker bestellte, während man sich die meisten anderen Apparate aus Holz und Pappe, aus Glasröhren und Siegellack, aus Drähten und Blechen u. s. w. selbst herstellte.

Es unterliegt für mich keinem Zweifel, dass derartige äussere Beschränkungen, so schädlich sie in reiferen Jahren der Ausführung grösserer Untersuchungen entgegenstehen, doch auf den jugendlichen Forscher einen nicht zu unterschätzenden erziehlischen Einfluss äusserten.

Die Nothwendigkeit, sich mit den einfachsten Mitteln zu

behelfen, zwang dazu, sich eine Menge von Handfertigkeiten zu erwerben, und förderte nicht wenig die Geschicklichkeit im Experimentiren sowie die Findigkeit und die Geduld in der Ueberwindung von Schwierigkeiten.

Auch mögen diese Umstände nicht selten dazu beigetragen haben, um junge Leute von geringerer Begabung und ohne stark ausgesprochenen inneren Beruf von vornherein von dem Betreten einer rein wissenschaftlichen Laufbahn abzuhalten.

Jedenfalls aber wird man nicht irre gehen, wenn man behauptet, dass für KUNDT die Schulung, die ihm im MAGNUS'schen Laboratorium zu Theil wurde, von allergrösster Bedeutung war, und dass sie auf seine ganze Thätigkeit einschneidenden Einfluss äusserte.

Aus diesem Laboratorium stammen auch KUNDT's erste selbstständige Arbeiten, die in rascher Aufeinanderfolge in wenigen Jahren Reihen der interessantesten Ergebnisse geliefert haben, und von denen schon die ersten vielfach die Keime der späteren grossen Entdeckungen in sich tragen oder wenigstens den Gedankengang verrathen, der mit der Zeit dahin führte.

Schon die frühesten dieser Veröffentlichungen zeigen den erfindungsreichen Kopf, den vorzüglichen Experimentator und streng logischen Denker. Ausserdem findet man in ihnen schon jene klare sorgfältige Darstellung und Abrundung der Form, welche KUNDT's sämtliche Arbeiten auszeichnet, und wodurch ihr Studium so sehr erleichtert wird.

Ich erinnere in dieser Hinsicht an die allerersten in den Jahren 1863 und 64 erschienenen Abhandlungen „Ueber die Untersuchung planparalleler Platten“, „Ueber Depolarisation“, sowie vor allem „Ueber die Doppelbrechung des Lichtes in tönenden Stäben“.

Die beiden erstgenannten, die ihrer Natur nach freilich keine grossen Entdeckungen enthalten konnten, sind doch hinsichtlich der Durchführung und Darstellung schon kleine Meisterwerke, die in keiner Hinsicht den Stempel von Erstlingsarbeiten an sich tragen.

Mit der zweiten derselben promovirte er im April 1864 und möchte ich sie als das Muster einer Doctor-dissertation bezeichnen.

Die wichtigste aber unter den Arbeiten aus diesen Jahren ist die dritte „Ueber die Doppelbrechung des Lichtes in tönenden Stäben“ vor allem auch deswegen, weil man in ihr den Ausgangspunkt für KUNDT's spätere akustische Arbeiten zu suchen hat.

Es scheint deshalb passend, ein wenig näher auf sie einzugehen:

Briot hatte schon im Jahre 1820 die Entdeckung gemacht, dass ein Glasstreifen zwischen gekreuzten polarisirenden Spiegeln hellglänzend erscheint, sowie man ihn in longitudinale Schwingungen versetzt, und dass dieser Lichtschein erlischt, wenn der Ton verklingt.

Der Entdecker erklärte die Erscheinung aus einer eigenthümlichen, durch das Tönen hervorgebrachten Spannung des Glasstreifens, die ihrerseits Doppelbrechung im Gefolge haben sollte, ähnlich wie sie durch Druck oder Temperaturänderung erzeugt werden kann.

Diese Art der Erklärung streift aber offenbar die Sache nur, besonders da es den Anschein hat, als ob Briot die Sache so aufgefasst hätte, als handle es sich hier um dauernde Spannungen, eine Annahme, die geradezu falsch wäre.

KUNDT ging nun daran, der Erscheinung auf den Grund zu kommen und wies vor allem mit Hülfe des rotirenden Spiegels nach, dass es sich hier, wie man von vorneherein vermuthen musste, nur um ganz vorübergehende Verdünnungen und Verdichtungen handelt, und dass die Erscheinung nur durch die schnelle Aufeinanderfolge der wechselnden Phasen den Eindruck des continuirlichen mache.

Hierauf untersuchte er nun, geleitet durch theoretische Ueberlegungen, an welchen Stellen des Stabes das Phänomen zur grössten Entwicklung kommen müsse, welche Rolle hierbei die Lage der Polarisationssebene spiele u. s. w., und gelangte so zu einer nach allen Richtungen vollständigen, Schritt für Schritt durch Thatfachen erhärteten Erklärung.

Diese Arbeit hat man, wie schon bemerkt, offenbar als den Ausgangspunkt für KUNDT's weitere Untersuchungen zu betrachten, die in der nächstfolgenden Zeit sämmtlich Längschwingungen zum Gegenstande haben.

Er knüpfte hierbei zunächst an einen Versuch von

WILHELM WEBER an, wonach ein Kork, den man gut schliessend in eine Glasröhre gesteckt hat, sich in Bewegung setzt und erst in der Mitte zu Ruhe kommt, wenn man die Röhre an dieser Stelle hält, und dann durch Reiben mit einem nassen Tuch zum Tönen bringt, wobei sich eben in der Mitte ein Knotenpunkt bilden muss.

Indem nun KUNDT diesen Versuch aufs mannigfachste abändert, erforscht er die Art und Weise, wie sich die Bewegung longitudinal schwingender Röhren oder Stäbe auf hinengebrachte oder daraufgesteckte Körper überträgt.

Dies führt ihn darauf, auch der Frage näher zu treten, wie sich die Uebertragung solcher Bewegungen an die Luft vollzieht, und bei Bearbeitung dieser Aufgabe gelangt er zu einer seiner bedeutendsten und folgenreichsten Entdeckungen.

Er fand nämlich, dass feiner Staub (semen lycopodii), den man an der Innenwand einer Glasröhre vertheilt hat, sich in regelmässigen Rippen anordnet, sowie man diese Röhre an beiden Enden fest verschliesst und dann durch Reiben in longitudinale Schwingungen versetzt.

Dabei bezeichnen diese Rippen die Knoten stehender Schwingungen, in welche die im Rohre eingeschlossene Luftmasse durch die Längsschwingungen versetzt wird, und die der gleichen Tonhöhe entsprechen, wie die letzteren.

Da sich aber bei gleichen Tonhöhen die Wellenlängen verhalten wie die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten des Schalles in den tönenden Körpern, so erhält man aus den Abmessungen des longitudinal schwingenden Rohres und jenen der erwähnten Rippen auf die einfachste Weise das Verhältniss dieser Fortpflanzungsgeschwindigkeiten im Glase und in der eingeschlossenen Luftmenge.

Und da sich andererseits die Luft durch ein beliebiges anderes Gas oder irgend welchen Dampf ersetzen lässt, so geben diese Staubfiguren, denen man bekanntlich den Namen der KUNDT'schen Figuren gegeben hat, ein unglaublich einfaches Mittel ab zur Bestimmung der Schallgeschwindigkeit in Gasen und Dämpfen, eine Aufgabe, deren Lösung früher die grössten Schwierigkeiten darbot und in vielen Fällen beinahe unmöglich schien.

Es würde viel zu weit führen, wollte ich darauf eingehen, wie KUNDT diesen Grundversuch in der verschiedensten Weise abänderte, mit welcher Vorsicht und Gewissenhaftigkeit er den Einfluss aller Nebenumstände untersuchte und zu beseitigen wusste, wie er verschiedene andere longitudinal schwingende Körper als Erreger benutzen lehrte u. s. w., so dass die das Gas einschliessende Röhre vollständig in eine Nebenrolle gedrängt wurde.

Es genügt, darauf hinzuweisen, dass hiermit ein höchst einfaches Mittel gefunden war zur Bestimmung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles in den verschiedensten Körpern, und damit einer der wichtigsten physikalischen Constanten, die auch auf das chemische Verhalten derselben bedeutungsvolle Rückschlüsse gestattet, ein Punkt, der erst später durch die Fortschritte der mechanischen Wärmetheorie, sowie der theoretischen Chemie mehr und mehr in den Vordergrund trat.

Mit dieser Untersuchung, die im Mai 1865 von MAGNUS der Berliner Akademie auszugsweise mitgetheilt wurde und die ein Jahr später unter dem Titel „Ueber eine neue Art akustischer Staubfiguren und über die Anwendung derselben zur Bestimmung der Schallgeschwindigkeit in festen Körpern und Gasen“ in POGGENDORFF's Annalen erschien, hatte sich KUNDT einen Platz in der ersten Reihe der Physiker errungen.

Zugleich war dadurch seinen Arbeiten auf längere Zeit eine bestimmte Richtung angewiesen. Thatsächlich veröffentlichte er auch noch in dem nämlichen Jahre eine Reihe von Abhandlungen, in welchen das einmal gefundene Hilfsmittel auf verschiedene mit dem Ausgangspunkte in nahem Zusammenhang stehende Fragen angewandt wurde.

Sie handelten von den Klangfiguren in Orgelpfeifen, deren Hervorbringung erst nach vielen fruchtlosen Bemühungen seiner Ausdauer und seinem experimentellen Geschick schliesslich doch noch gelang, von der Schwingungsform tönender Platten, von der Erzeugung von Tönen durch Flammen u. s. w.

In diese Zeit intensivster Thätigkeit und erfolgreichsten Schaffens fällt auch seine am 24. Mai 1866 vollzogene Verheirathung mit der ältesten Tochter BERTHA des Hamburger Kaufmanns FRIEDRICH KELTING, welche ihm das neugegründete

Heim zu einer Stätte des glücklichsten Familienlebens zu gestalten wusste.

Im darauf folgenden Jahre (October 1867) habilitirte er sich von der hiesigen Universität.

Inzwischen setzte er seine akustischen Untersuchungen eifrigst fort, und war besonders bemüht, seine Methode zur Bestimmung der Schallgeschwindigkeiten in verschiedenen Körpern und unter den verschiedensten Bedingungen weiter auszubilden, um immer schärfere Resultate zu erhalten.

Wie viele Schwierigkeiten hierbei zu überwinden waren, und wie viel Scharfsinn, Umsicht und Ausdauer dazu nöthig war, vermag ich hier nicht auszuführen, und muss ich deshalb auf die beiden grossen Abhandlungen verweisen, in welchen KUNDT diese Arbeiten im Jahrgange 1868 von POGGENDORFF's Annalen dargestellt hat.

Noch vor der Drucklegung dieser Veröffentlichung erhielt KUNDT einen Ruf als Professor an das Polytechnicum in Zürich und wurde ihm hiermit Gelegenheit geboten, seine Begabung als Lehrer in reichem Maasse zur Entfaltung und Bethätigung zu bringen.

Die Zeit seines Züricher Aufenthaltes, der nur zwei Jahre umfasste, reifte nur einige kleinere wissenschaftliche Arbeiten. Die wichtigste derselben bezieht sich auf die Schwingungen von Luftplatten, Versuche, die früher noch nicht angestellt waren, und die sowohl der Theorie als dem Experiment ein weites Feld darbieten. Sie enthielt jedoch nur die ersten Schritte nach dieser Richtung und kam erst einige Jahre später zur völligen Durchführung.

Von den übrigen in Zürich verfassten Abhandlungen berichtet die eine über interessante Beobachtungen an dem Spectrum der Blitze, wobei sich herausstellte, dass die Zickzackblitze und Flächenblitze verschiedene Spectren besitzen und demnach verschiedenen Formen der Entladung entsprechen, eine andere enthält die Beschreibung einer verbesserten Electrisirmaschine, eine dritte endlich Mittheilungen über eine neue Art electrischer Staubfiguren.

Höchst angenehm und anregend gestaltete sich der Züricher Aufenthalt durch den freundschaftlichen Verkehr mit einer Reihe interessanter und bedeutender Männer, von denen ich

nur SEMPER, GOTTFRIED KELLER, GOTTFRIED KINKEL, SCHERR, MARSHALL v. BIBERSTEIN, sowie die beiden WISLICIENUS, Vater und Sohn, namhaft machen will; auch die Freundschaft mit den Herren GUSSEKROW und ROSE, die er hier als Colleggen wiederfinden sollte, stammt aus jenen Jahren.

Wie schon bemerkt, beschränkte sich die Dauer des Züricher Aufenthaltes auf den kurzen Zeitraum von zwei Jahren, indem er zu Ostern 1870 nach Würzburg übersiedelte, wohin er ebenso wie seiner Zeit in Zürich als Nachfolger von CLAUSIUS berufen worden war.

Schon die erste, wenn auch ganz kleine Abhandlung aus diesem Jahre lässt erkennen, dass sich KUNDT's Interesse wenigstens für einige Zeit von der Akustik abwenden, und sich wieder nach jenem Gebiete hin lenken werde, auf dem seine ersten Arbeiten gelegen hatten, nämlich auf die Optik.

Sie betrifft „das Spectrum der flüssigen Untersalpetersäure“ und behandelt die Frage, ob zwischen dem Absorptionsspectrum einer Flüssigkeit und dem ihres Dampfes Beziehungen bestehen, eine Vermuthung, die sich in dem betrachteten Falle, wenigstens in gewissem Sinne, als richtig erwies.

Mit der Veröffentlichung dieser kleinen Abhandlung, die ich hier nur als Vorläufer eines neuen Gedankenganges anführe, hatte KUNDT ein Gebiet betreten, auf dem er bald nicht minder glänzende Entdeckungen machen sollte, als in der Lehre vom Schall.

KUNDT war, wie ich aus seinem eigenen Munde weiss, wesentlich durch die Versuche von QUINCKE über das optische Verhalten der Metalle, die sich ihrerseits wieder an jene von JAMIN und an die theoretischen Untersuchungen vom CAUCHY, BEER und EISENLOHR anschlossen, auf die Vermuthung geführt worden, dass Metalle und metallisch glänzende Körper in der Brechung des Lichtes Anomalien zeigen müssten.

KUNDT hatte sich schon einige Jahre früher damit beschäftigt, an Körpern mit Oberflächenfarben, bezw. an den Lösungen derselben solche Anomalien wirklich nachzuweisen, konnte jedoch anfänglich zu keinem Resultate gelangen; ein vereinzelter Versuch aber mit Joddampf, den LE ROUX bereits im Jahre 1862 angeführt hatte, und dessen KUNDT in seiner

später veröffentlichten Abhandlung Erwähnung thut, war in Vergessenheit gerathen.

Da veröffentlichte CHRISTIANSEN in Kopenhagen am Schlusse des Jahres 1870 eine kleine Notiz über die Brechungsverhältnisse einer concentrirten Fuchsinlösung, welche in dem speciellen Falle thatsächlich solche Unregelmässigkeiten nachwies, und dies veranlasste KUNDT seine auf das gleiche Ziel gerichteten Untersuchungen wieder aufzunehmen.

In der Art und Weise wie er dies that, zeigt sich nun KUNDT's praktischer Sinn und experimentelle Geschicklichkeit wiederum im glänzendsten Lichte.

Alle die Körper nämlich, um die es sich hier handelt, sind beinahe undurchsichtig, desgleichen ihre Lösungen, die man für diese Versuche nur in höchst concentrirtem Zustande anwenden kann.

Die Benutzung gewöhnlicher Hohlprismen ist deshalb ausgeschlossen. Indem nun KUNDT auf ein wenige Centimeter breites Stückchen Spiegelglas einen Tropfen der sehr concentrirten Lösung brachte, und auf diesen unter einem Winkel von etwa 25° die scharfe Kante eines gleich breiten Stückchens eben solchen Glases drückte, erhielt er an der Berührungsstelle beider Gläser ein capillar in die Kante sich hineinziehendes Flüssigkeitsprisma, welches, wenn auch häufig nur auf Haaresbreite, doch wenigstens unmittelbar an der Berührungslinie durchsichtig war.

Mit Hülfe dieses Kunstgriffes gelang es ihm nun in unglaublich kurzer Zeit, die anomale Dispersion bei einer Reihe von Lösungen wirklich nachzuweisen und zwar an Lösungen von Körpern, die im festen Zustand Oberflächenfarben zeigen.

Die einmal gefundene Thatsache verfolgte der Entdecker nun in der gleichen Vollständigkeit und Gründlichkeit, die wir schon bei seinen akustischen Untersuchungen haben kennen lernen, und so entstanden in den Jahren 1871 und 1872 eine Reihe von Veröffentlichungen, die sämmtlich den gleichen Gegenstand behandelten und von denen jede zur Klärung und Verschärfung der ursprünglich gewonnenen Ergebnisse beitrug. Ich will von ihnen nur eine hervorheben, in welcher er den classischen Versuch mit den gekreuzten Prismen beschreibt,

den man passend in doppeltem Sinne mit dem Namen des experimentum crucis belegt hat.

Alle diese Arbeiten sind in Würzburg entstanden, doch kaum hatte er sie zum Abschluss gebracht, als er auch diesen Wohnsitz, an dem er ebenfalls rasch wieder Freunde gewonnen hatte, von denen ich nur FICK, Frhrn. v. TRÖLTSCHE, KÖLLIKER und FELIX DAHN nennen will, wieder verlassen musste, um abermals in einen grösseren Wirkungskreis einzutreten.

Es war ein schöner, des neuerstandenen Deutschen Reiches würdiger Gedanke, in den mit schweren Opfern wieder gewonnenen Provinzen eine alte Heimstätte deutscher Wissenschaft, die Universität Strassburg zum Wiederaufleben zu bringen und sie mit allem auszurüsten, was sich nur erdenken liess, um ihr von vornherein eine ganz hervorragende Stellung zuzusichern.

KUNDT wurde berufen, an der Ausführung dieses Planes mitzuwirken, und hier wurde ihm Gelegenheit geboten, seine angeborenen und erworbenen Fähigkeiten aufs glänzendste zu entfalten.

Nach seinen Angaben wurde das grossartige physikalische Institut errichtet und Dank seinem Verständniss und seinem praktischen Sinne damit ein Werk geschaffen, wie es in seiner Art einzig dasteht.

In diesen Räumen aber, die er nach seinen eigenen Wünschen gestaltet hatte, konnte er sein Lehrtalent nicht nur wie bisher vom Katheder aus bethätigen, sondern auch eine stattliche Zahl von Schülern im Laboratorium um sich zu versammeln, und sie durch den unmittelbarsten Verkehr einzuführen in die Kunst des Experimentirens und consequenten planmässigen Forschens.

Die dort erzielten Lehrerfolge müssen wohl als der Gipfelpunkt seiner Leistungen bezeichnet werden. Denn so hoch man auch den Werth seiner eigenen wissenschaftlichen Arbeiten und Entdeckungen schätzen muss, so gross der Beifall war, den seine ebenso anregenden als gediegenen, von den vorzüglichsten Experimenten unterstützten Vorlesungen von jeher ernteten, zur allerglücklichsten Entfaltung kamen sein Wissen und Können, kam seine ganze Natur bei seinem Wirken als Lehrer im Laboratorium.

In diesem Sinne wurde er kürzlich schon an anderer Stelle von einem früheren Schüler und späteren Collegen als der Erbe seines Lehrers MAGNUS bezeichnet.¹⁾

Er übertraf ihn sogar und zwar nicht nur durch die ihm zur Verfügung stehenden Mittel, die ihn in die Lage setzten, seine Befähigung in viel grösserem Umfange zu verwerthen, sondern vor allem auch in einem noch viel wesentlicheren Punkte, in dem feinen Verständniss für theoretische Ueberlegungen.

Denn obwohl sich seine eigenen Forschungen nicht oder nur ganz wenig auf dem theoretischen, oder gar mathematischen Gebiete bewegten, so verstand er es doch meisterhaft, die von anderen auf speculativem Wege gefundenen Sätze so zu deuten und so zuzuspitzen, dass sie der Verfolgung durch das Experiment zugänglich wurden.

Thatsächlich waren es auch jederzeit theoretische Ueberlegungen, welche ihn zur Aufnahme seiner verschiedenen Untersuchungen veranlassten, und die ihn bei der Durchführung seiner Untersuchungen als leitender Faden begleiteten.

Nimmt man dazu noch seine grosse Elasticität in der Aufnahme neuer Anschauungen, wie sie sich z. B. gegenüber den von Lord KELVIN und MAXWELL in die Electricitätslehre eingeführten bekundete, und schliesslich noch sein jugendlich frisches Wesen, wodurch sich das Verhältniss zu seinen Schülern zu einem wahrhaft freundschaftlichen gestaltete, so versteht man, dass er wie kein anderer berufen und befähigt war, sein Laboratorium zu einer Pflanzstätte modernster Wissenschaft zu machen.

Thatsächlich ist auch die Zahl der wissenschaftlichen Arbeiten, welche unter seiner Leitung im Strassburger Institut ausgeführt wurden, und unter denen sich manche sehr bedeutende befinden, eine ganz gewaltige — eine Zusammenstellung derselben, welche ich Hrn. E. BLASIUS verdanke, weist deren nahezu 50 auf — und eine ganze Generation von Physikern verehrt und betrauert in KUNDT ihren Lehrer und Meister.

Merkwürdiger Weise wurden seine eigenen Forschungen durch die grosse Arbeitslast, welche diese ausgedehnte Lehrthätigkeit mit sich brachte, nicht im geringsten beeinträchtigt.

1) E. FISCHER, Ber. d. chem. Ges. Sitzg. v. 28. Mai 1894.

Ein Unterschied macht sich nur insofern geltend, als von der Uebersiedelung nach Strassburg an, theoretische Betrachtungen in seinen Abhandlungen breiteren Raum beanspruchen als bisher, sowie darin, dass er sich mehrfach mit seinen Assistenten oder Schülern zur Ausführung gemeinsamer Untersuchungen verbindet.

Auch spielen seine Arbeiten, die anfänglich noch im engen Zusammenhang mit seinen früheren stehen, ja theilweise nur Fortsetzungen und Ausführungen früher begonnener sind, allmählich auf andere Gebiete über, denen er früher ferne geblieben war.

Man wird nicht irre gehen, wenn man das stärkere Betonen der Theorie, sowie das Betreten neuer Gebiete dem nahen freundschaftlichen Verkehr mit Collegen benachbarter Wissenschaften, sowie mit einzelnen seiner Assistenten und älteren Schülern von mehr mathematischer Richtung zuschreibt.

Von den Strassburger Collegen, mit denen er in freundschaftliche Beziehungen trat, sind besonders hervorzuheben REYE, A. v. BAEYER, DE BARY, FITTIG, KUSSMAUL, WINNECKE, SCHMIDEBERG, sowie die Herren LEYDEN und WALDEYER, mit denen er später auch hier wieder an derselben Universität zusammenwirken sollte. Der Assistenten und Schülern aber, mit denen er auch gemeinschaftliche Arbeiten veröffentlichte, wird später bei Aufführung dieser Untersuchungen gedacht werden.

Was seine wissenschaftlichen Arbeiten aus dieser Zeit betrifft, so ist es unmöglich, sie alle aufzuzählen, ich muss mich deshalb darauf beschränken, einige der wichtigsten kurz anzuführen.

Ich erwähne in dieser Hinsicht aus den Jahren 1873 und 1874 die Untersuchungen „über die Schwingungen rechteckiger, insbesondere quadratischer Luftplatten“, die im wesentlichen die Fortsetzung und den Abschluss früher begonnener bezeichnen, sich von den älteren Abhandlungen dadurch unterscheiden, dass in ihnen den mathematischen Entwicklungen viel breiterer Raum angewiesen ist, als man es sonst bei KUNDT zu finden gewohnt war, ferner die mit O. LEHMANN ausgeführte über longitudinale Schwingungen und Klangfiguren in Flüssigkeitssäulen, die sich ebenfalls eng an die älteren Untersuchungen anschliesst.

Dagegen bewegt sich eine im folgenden Jahre in Gemeinschaft mit K. WARBURG veröffentlichte, auf einem wesentlich anderen Gebiete, nämlich auf dem der kinetischen Gastheorie.

Sie behandelt die Reibung und Wärmeleitungsfähigkeit der Gase und bestätigt die Ergebnisse der Theorie durch die Erfahrung.

Im Anschluss hieran wenden sich die beiden Forscher einer verwandten Frage zu, deren Lösung für die kinetische Gastheorie von ganz hervorragender Bedeutung war: der Bestimmung der specifischen Wärme des Quecksilbergases.

A. v. BAEYER hatte darauf hingewiesen, dass das chemische Verhalten des Quecksilbers die Vermuthung nahe lege, dass im Dampf desselben nicht wie bei anderen Gasen mehrere Atome zu einem Molecül vereinigt seien, sondern dass es ein sogenannt einatomiges Gas sei.

Diese Voraussetzung zwang zu der Folgerung, dass sich das Molecül des Quecksilbergases in Bezug auf seine mechanischen Eigenschaften genau wie ein materieller Punkt verhalte. Unter dieser Voraussetzung ergiebt sich aber wie CLAUSIUS gezeigt hatte, ein ganz bestimmter Zahlenwerth für das Verhältniss der beiden Wärmecapacitäten und damit auch für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles in dem Quecksilbergase.

Es war natürlich eine Frage von ganz hervorragender Bedeutung, die Richtigkeit dieses theoretisch gefundenen Werthes an der Erfahrung zu prüfen, und da KUNDT in seinen Staubfiguren ein Mittel besass, um die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles in Gasen zu messen, so machte er sich im Verein mit WARBURG an die Lösung der Aufgabe, die freilich gerade bei diesem Gase Schwierigkeiten darbot, wie sie nur ein so ausgezeichnete Experimentator zu besiegen vermochte.

Doch der Versuch gelang, und ergab einen Werth für das genannte Verhältniss, der bis auf $\frac{1}{1000}$, also man darf sagen vollkommen, mit jenem übereinstimmt, den die Theorie fordert.

Von den Arbeiten der folgenden Jahre erinnere ich zunächst an die im Verein mit RÖNTGEN ausgeführte „über die electromagnetische Drehung der Polarisationssebene in Gasen“, ferner an die Abhandlungen „über die anomale Dispersion im

Natriumdampf“, sowie „über die Doppelbrechung des Lichtes in bewegten reibenden Flüssigkeiten“.

Alle diese Untersuchungen, von denen die erste die Lösung einer schon von FARADAY vergeblich in Angriff genommenen Frage betraf, legen wiederum glänzendes Zeugniß ab von dem ungewöhnlichen Geschick und Scharfsinn, mit welchem KUNDT die grössten experimentellen Schwierigkeiten zu überwinden wusste.

Mit ihnen hatte er sich wieder auf das optische Gebiet begeben, dem er mit einer kurzen Abschweifung auf das benachbarte der Krystallkunde, bis zuletzt treu bleiben sollte.

1883 zeigte er, wie sich die von TOEPLER erdachte Schlierenmethode verwenden lasse, um Verwachsungen im Quarz nachzuweisen, und noch in demselben Jahre machte er einen höchst interessanten Versuch, über die Deformation der im gleichen Materiale im convergenten polarisirten Licht sich zeigenden Ringfigur unter Einwirkung eines starken electrischen Feldes.

Bald darauf veröffentlichte er ein höchst einfaches Verfahren zur Untersuchung der Thermo-, Actino- und Piezo-electricität der Krystalle. Indem er nämlich die betreffenden Krystalle mit dem von den LICHTENBERG'schen Figuren her bekannten Pulvergemisch aus Schwefel und Mennige bestreute, gelang es ihm, die sonst so schwer nachweisbaren electrischen Erscheinungen an Krystallen auf den ersten Blick sichtbar zu machen.

Auch die hierauf folgenden Untersuchungen bewegten sich auf dem Zwischengebiete zwischen Electricitätslehre und Optik.

So beschäftigte er sich 1884 mit der Erklärung der von KERR gefundenen Doppelbrechung electrisirter Flüssigkeiten und gleich darauf ebenfalls im Anschluss an eine von KERR gemachte Entdeckung mit der Drehung der Polarisationsebene in Eisen, Nickel und Kobalt.

KERR hatte bekanntlich gefunden, dass die Polarisations-ebene des Lichtes, welches von dem spiegelnden Pole eines Electromagnets normal reflectirt wird, eine Drehung erleidet.

Dies brachte KUNDT auf die Vermuthung, dass polarisirtes Licht, welches durch der Magnetisirung fähige Metalle hindurchgeht, unter dem Einflusse starker Ströme ebenfalls eine ähnliche Drehung zeigen müsse.

Als er zu diesem Zwecke ganz dünne durchsichtige Schichten von Eisen, Nickel und Kobalt hergestellt hatte, gelang es ihm unter Anwendung kräftiger Ströme diese Erscheinung thatsächlich nachzuweisen, und zu zeigen, dass diese Drehung sogar ausserordentlich beträchtlich ist, indem sie bei Eisen und Kobalt den mehr als 30 000fachen, bei Nickel den etwa 14 000fachen Werth von jenem erreicht, den eine gleich dicke Glasplatte zeigt.

Seit jener Zeit beschäftigte sich KUNDT vielfach mit der Herstellung ganz dünner durchsichtiger Metallschichten zum Zwecke der Erforschung der optischen Eigenschaften der Metalle.

So stellte er im Jahre 1886 solche Schichten durch Zerstäuben von Kathoden her, und zeigte, dass solche Ueberzüge auf Glas doppelbrechend sind, auch wenn die Metalle, aus denen sie gebildet sind, dem regulären Systeme angehören.

Diese Untersuchungen, sowie in Gemeinschaft mit E. BLASIUS veröffentlichte „Bemerkungen über Untersuchung der Pyroelectricität der Krystalle“ bezeichnen den Abschluss von KUNDT's Forschungen in Strassburg, das er bald darauf verliess, um dem Rufe nach Berlin Folge zu leisten.

Bevor jedoch von diesem neuen Abschnitt in KUNDT's Leben gesprochen wird, muss zur Vervollständigung des Bildes von seiner Strassburger Thätigkeit noch nachgetragen werden, dass er vom Mai 1877 bis zum Mai 1878 an der Strassburger Universität die Stelle des Rectors bekleidete, auch darf nicht unerwähnt bleiben, dass er an dem im Jahre 1881 in Paris abgehaltenen electricischen Congress als einer der Delegirten des Deutschen Reiches theilgenommen hat.

Um Ostern 1888 erfolgte nun seine Uebersiedelung nach Berlin, um der Nachfolger von Hrn. v. HELMHOLTZ zu werden, der die bisher innegehabte Stellung aufgegeben hatte, um das Präsidium der neugegründeten Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in Charlottenburg zu übernehmen.

Diese Uebersiedelung bezeichnete für KUNDT abermals den Eintritt in einen neuen, wiederum vergrösserten Wirkungskreis.

Leider sollte ihm die damit verbundene Belastung nicht zum Segen gereichen.

Zu den vielen Schülern im Laboratorium, von denen ihm

gar manche von Strassburg her gefolgt waren, kam nun noch die überaus grosse Zahl von Zuhörern der Vorlesungen, die naturgemäss eine gewaltige Vermehrung der abzuhaltenden Examina im Gefolge hatte.

Dies im Zusammenhange mit den vielfachen, zum Theil aufreibenden Anforderungen, welche das Berliner Leben an einen hervorragenden Gelehrten stellt, war selbst für die früher unerschöpflich scheinende Arbeitskraft eines KUNDT zu viel.

Nur mit Aufbietung aller Kräfte und unter Hinzuziehung der späten Nachtstunden war es ihm möglich, neben seiner Thätigkeit als Lehrer, Examiner, Mitglied der Akademie und anderer gelehrter Gesellschaften und Vereine auch noch Zeit für eigene Forschung zu gewinnen, und nur so gelang es ihm, wenigstens noch eine grössere Untersuchung zum Abschluss zu bringen.

Sie hatte die directe Bestimmung der Brechungsexponenten der Metalle zum Gegenstand, eine Frage, deren erfolgreiche Behandlung ihm durch seine reichen Erfahrungen in der Herstellung ganz feiner Metallüberzüge auf Glas ermöglicht wurde.

Man findet die Abhandlung in den Sitzungsberichten der Berliner Akademie vom Jahre 1888, sowie im 34. Bande von WIEDEMANN's Annalen.

Solchen Anstrengungen war aber auch KUNDT's scheinbar unverwüsthche Natur auf die Dauer nicht gewachsen, ein Herzleiden, das er schon seit seiner Studienzeit mit sich herumgetragen; machte sich wenige Jahre nach der Uebersiedelung von Strassburg zuerst leise, und in längeren Zwischenräumen, dann aber immer nachdrücklicher und häufiger bemerkbar.

Ein Aufenthalt in Bozen während der Osterferien 1893 brachte keine dauernde Besserung und obwohl er mit einer bewunderungswürdigen Willensstärke ebenso wie früher allen seinen Obliegenheiten nachkam, so konnte es doch schon im verflossenen Sommer keinem aufmerksamen Beobachter entgehen, dass mit dem sonst so kräftigen und scheinbar noch immer so jugendfrischen Manne eine gewaltige Veränderung vor sich gegangen war.

Auch zeigten gelegentlich hingeworfene Aeusserungen, dass er sich dessen wohl bewusst war, wenn auch meist gleich

darauf der alte Lebensmuth und die alte Frische wieder die Oberhand gewannen.

Zur Wiedererlangung seiner Gesundheit unterzog er sich in den Herbstferien einer Badecur in Nauheim, der dann noch eine Reise in die Schweiz folgte, ohne dass jedoch die gewünschte Wirkung erreicht worden wäre.

Im Gegentheile verschlimmerte sich der Zustand während des Winters fortgesetzt, und als das Semester zu Ende war, während dessen er noch immer wie früher allen seinen Verpflichtungen nachgekommen war und sich nur ganz zuletzt kleine Erleichterungen gegönnt hatte, da bot er das Bild eines schwerkranken Mannes.

Noch hatte er die Hoffnung bei seinem Freunde KUSSMAUL in Heidelberg Heilung zu finden und am Tage nach der letzten Facultätssitzung des Semesters, in der er als Decan mit äusserster Anstrengung den Vorsitz führte, eilte er, freilich schon in sehr leidendem Zustande, der freundlichen Neckarstadt zu.

Doch konnte er aus verschiedenen Gründen den dortigen Aufenthalt nicht lange ausdehnen, sondern musste vielmehr noch schwerer krank nach kurzer Zeit wieder nach Berlin zurück.

Damals hatte man bereits alle Hoffnung aufgegeben, aber ganz wider alles Erwarten trat mit einemmale Besserung ein, sodass er sogar, bevor er nach seiner Besitzung in Israelsdorf bei Lübeck zum Zwecke der weiteren Erholung abreiste, noch einmal an einer Sitzung der Akademie theilnehmen konnte.

Thatsächlich hatte es auch nach dem Eintreffen in Israelsdorf den Anschein, als ob völlige Wiedergenesung zu erwarten wäre, und schon wollte es ihm überflüssig erscheinen, dass er sich für das ganze Semester Urlaub erbeten habe, als sich am 19. Mai abermals Beschwerden und vor allem grosse Schwäche einstellten, die sich am folgenden Tage noch steigerte, bis er am 21. sanft entschlief. —

Hiermit habe ich versucht, das Leben und Wirken des Dahingeshiedenen mit wenigen Zügen zu schildern.

Es war ein schönes sonniges Bild, das sich vor unseren Augen entrollte.

Eingeführt in die Wissenschaft durch einen ausgezeichneten Lehrer, der wie kein zweiter dazu berufen war, die individuellen Anlagen des jungen Forschers zur höchsten Vollendung zu bringen, waren schon seine ersten Schritte von Erfolgen gekrönt, und in dem gleichen Maasse, in welchem seine Ziele wuchsen, vermehrten sich auch die äusseren Hilfsmittel, deren er zur Verfolgung derselben bedurfte.

Schon von Anfang an fehlte es ihm nicht an einsichtsvollen und wohlwollenden Freunden und bald bot sich ihm Gelegenheit, seine ungewöhnliche Lehrbegabung zu bethätigen und einen Kreis begeisterter Schüler um sich zu versammeln, von denen gar mancher schon heute einen hochangesehenen Namen in der Wissenschaft errungen hat.

Die Schwierigkeiten, welche die Ungunst äusserer Verhältnisse der Entfaltung der Kräfte und der Durchführung grösserer wissenschaftlicher Arbeiten nicht selten in den Weg legt, blieben ihm fremd, den lähmenden Einfluss, den Gleichgültigkeit und Missgunst auszuüben vermögen, hat er nie empfunden.

Sein Lebensschiff glitt, wenn auch in ernster Arbeit, wie sie ja keinem erspart bleibt, der sich die Wissenschaft zum Arbeitsfelde erkoren hat, dennoch leicht dahin, die Segel stets geschwellt vom günstigen Fahrwind.

So stieg er in der Wissenschaft von Stufe zu Stufe, so häufte sich für ihn als Forscher und als Lehrer Erfolg auf Erfolg, während ihm auch äussere Anerkennung, worunter ich nur die im vorigen Jahre erfolgte Verleihung des Ordens pour le mérite hervorheben will, in reichem Maasse zufluss.

Beglückt durch ein Familienleben von seltener Schönheit, getragen von der Anhänglichkeit seiner Freunde, gestützt durch die Achtung und das Vertrauen der Collegen, gehoben durch die Liebe und Verehrung begeisterter, dankbarer Schüler besass er Alles, was ein Gelehrter sich nur wünschen kann.

Gerade deshalb macht es sich doppelt schmerzlich fühlbar, dass ein so schönes Leben ein so vorzeitiges Ende finden musste, und um so grösser ist die Zahl jener, die er trauernd zurückliess.

Unter den vielen aber, welche die durch sein Hinscheiden entstandene Lücke schwer empfinden, steht die Physikalische Gesellschaft nicht in letzter Linie.

Als er zu diesem Zwecke ganz dünne durchsichtige Schichten von Eisen, Nickel und Kobalt hergestellt hatte, gelang es ihm unter Anwendung kräftiger Ströme diese Erscheinung thatsächlich nachzuweisen, und zu zeigen, dass diese Drehung sogar ausserordentlich beträchtlich ist, indem sie bei Eisen und Kobalt den mehr als 30 000fachen, bei Nickel den etwa 14 000fachen Werth von jenem erreicht, den eine gleich dicke Glasplatte zeigt.

Seit jener Zeit beschäftigte sich KUNDT vielfach mit der Herstellung ganz dünner durchsichtiger Metallschichten zum Zwecke der Erforschung der optischen Eigenschaften der Metalle.

So stellte er im Jahre 1886 solche Schichten durch Zerstäuben von Kathoden her, und zeigte, dass solche Ueberzüge auf Glas doppelbrechend sind, auch wenn die Metalle, aus denen sie gebildet sind, dem regulären Systeme angehören.

Diese Untersuchungen, sowie in Gemeinschaft mit E. BLASIUS veröffentlichte „Bemerkungen über Untersuchung der Pyroelectricität der Krystalle“ bezeichnen den Abschluss von KUNDT's Forschungen in Strassburg, das er bald darauf verliess, um dem Rufe nach Berlin Folge zu leisten.

Bevor jedoch von diesem neuen Abschnitt in KUNDT's Leben gesprochen wird, muss zur Vervollständigung des Bildes von seiner Strassburger Thätigkeit noch nachgetragen werden, dass er vom Mai 1877 bis zum Mai 1878 an der Strassburger Universität die Stelle des Rectors bekleidete, auch darf nicht unerwähnt bleiben, dass er an dem im Jahre 1881 in Paris abgehaltenen electrischen Congress als einer der Delegirten des Deutschen Reiches theilgenommen hat.

Um Ostern 1888 erfolgte nun seine Uebersiedelung nach Berlin, um der Nachfolger von Hrn. v. HELMHOLTZ zu werden, der die bisher innegehabte Stellung aufgegeben hatte, um das Präsidium der neugegründeten Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in Charlottenburg zu übernehmen.

Diese Uebersiedelung bezeichnete für KUNDT abermals den Eintritt in einen neuen, wiederum vergrösserten Wirkungskreis.

Leider sollte ihm die damit verbundene Belastung nicht zum Segen gereichen.

Zu den vielen Schülern im Laboratorium, von denen ihm

gar manche von Strassburg her gefolgt waren, kam nun noch die überaus grosse Zahl von Zuhörern der Vorlesungen, die naturgemäss eine gewaltige Vermehrung der abzuhaltenden Examina im Gefolge hatte.

Dies im Zusammenhange mit den vielfachen, zum Theil aufreibenden Anforderungen, welche das Berliner Leben an einen hervorragenden Gelehrten stellt, war selbst für die früher unerschöpflich scheinende Arbeitskraft eines KUNDT zu viel.

Nur mit Aufbietung aller Kräfte und unter Hinzuziehung der späten Nachtstunden war es ihm möglich, neben seiner Thätigkeit als Lehrer, Examiner, Mitglied der Akademie und anderer gelehrter Gesellschaften und Vereine auch noch Zeit für eigene Forschung zu gewinnen, und nur so gelang es ihm, wenigstens noch eine grössere Untersuchung zum Abschluss zu bringen.

Sie hatte die directe Bestimmung der Brechungsexponenten der Metalle zum Gegenstand, eine Frage, deren erfolgreiche Behandlung ihm durch seine reichen Erfahrungen in der Herstellung ganz feiner Metallüberzüge auf Glas ermöglicht wurde.

Man findet die Abhandlung in den Sitzungsberichten der Berliner Akademie vom Jahre 1888, sowie im 34. Bande von WIEDEMANN's Annalen.

Solchen Anstrengungen war aber auch KUNDT's scheinbar unverwüsthche Natur auf die Dauer nicht gewachsen, ein Herzleiden, das er schon seit seiner Studienzeit mit sich herumgetragen; machte sich wenige Jahre nach der Uebersiedelung von Strassburg zuerst leise, und in längeren Zwischenräumen, dann aber immer nachdrücklicher und häufiger bemerkbar.

Ein Aufenthalt in Bozen während der Osterferien 1893 brachte keine dauernde Besserung und obwohl er mit einer bewunderungswürdigen Willensstärke ebenso wie früher allen seinen Obliegenheiten nachkam, so konnte es doch schon im verflossenen Sommer keinem aufmerksamen Beobachter entgehen, dass mit dem sonst so kräftigen und scheinbar noch immer so jugendfrischen Manne eine gewaltige Veränderung vor sich gegangen war.

Auch zeigten gelegentlich hingeworfene Aeusserungen, dass er sich dessen wohl bewusst war, wenn auch meist gleich

darauf der alte Lebensmuth und die alte Frische wieder die Oberhand gewannen.

Zur Wiedererlangung seiner Gesundheit unterzog er sich in den Herbstferien einer Badecur in Nauheim, der dann noch eine Reise in die Schweiz folgte, ohne dass jedoch die gewünschte Wirkung erreicht worden wäre.

Im Gegentheile verschlimmerte sich der Zustand während des Winters fortgesetzt, und als das Semester zu Ende war, während dessen er noch immer wie früher allen seinen Verpflichtungen nachgekommen war und sich nur ganz zuletzt kleine Erleichterungen gegönnt hatte, da bot er das Bild eines schwerkranken Mannes.

Noch hatte er die Hoffnung bei seinem Freunde KUSSMAUL in Heidelberg Heilung zu finden und am Tage nach der letzten Facultätssitzung des Semesters, in der er als Decan mit äusserster Anstrengung den Vorsitz führte, eilte er, freilich schon in sehr leidendem Zustande, der freundlichen Neckarstadt zu.

Doch konnte er aus verschiedenen Gründen den dortigen Aufenthalt nicht lange ausdehnen, sondern musste vielmehr noch schwerer krank nach kurzer Zeit wieder nach Berlin zurück.

Damals hatte man bereits alle Hoffnung aufgegeben, aber ganz wider alles Erwarten trat mit einemmale Besserung ein, sodass er sogar, bevor er nach seiner Besitzung in Israelsdorf bei Lübeck zum Zwecke der weiteren Erholung abreiste, noch einmal an einer Sitzung der Akademie theilnehmen konnte.

Thatsächlich hatte es auch nach dem Eintreffen in Israelsdorf den Anschein, als ob völlige Wiedergenesung zu erwarten wäre, und schon wollte es ihm überflüssig erscheinen, dass er sich für das ganze Semester Urlaub erbeten habe, als sich am 19. Mai abermals Beschwerden und vor allem grosse Schwäche einstellten, die sich am folgenden Tage noch steigerte, bis er am 21. sanft entschlief. —

Hiermit habe ich versucht, das Leben und Wirken des Dahingeschiedenen mit wenigen Zügen zu schildern.

Es war ein schönes sonniges Bild, das sich vor unseren Augen entrollte.

Eingeführt in die Wissenschaft durch einen ausgezeichneten Lehrer, der wie kein zweiter dazu berufen war, die individuellen Anlagen des jungen Forschers zur höchsten Vollendung zu bringen, waren schon seine ersten Schritte von Erfolgen gekrönt, und in dem gleichen Maasse, in welchem seine Ziele wuchsen, vermehrten sich auch die äusseren Hilfsmittel, deren er zur Verfolgung derselben bedurfte.

Schon von Anfang an fehlte es ihm nicht an einsichtsvollen und wohlwollenden Freunden und bald bot sich ihm Gelegenheit, seine ungewöhnliche Lehrbegabung zu bethätigen und einen Kreis begeisterter Schüler um sich zu versammeln, von denen gar mancher schon heute einen hochangesehenen Namen in der Wissenschaft errungen hat.

Die Schwierigkeiten, welche die Ungunst äusserer Verhältnisse der Entfaltung der Kräfte und der Durchführung grösserer wissenschaftlicher Arbeiten nicht selten in den Weg legt, blieben ihm fremd, den lähmenden Einfluss, den Gleichgültigkeit und Missgunst auszuüben vermögen, hat er nie empfunden.

Sein Lebensschiff glitt, wenn auch in ernster Arbeit, wie sie ja keinem erspart bleibt, der sich die Wissenschaft zum Arbeitsfelde erkoren hat, dennoch leicht dahin, die Segel stets geschwellt vom günstigen Fahrwind.

So stieg er in der Wissenschaft von Stufe zu Stufe, so häufte sich für ihn als Forscher und als Lehrer Erfolg auf Erfolg, während ihm auch äussere Anerkennung, worunter ich nur die im vorigen Jahre erfolgte Verleihung des Ordens pour le mérite hervorheben will, in reichem Maasse zufluss.

Beglückt durch ein Familienleben von seltener Schönheit, getragen von der Anhänglichkeit seiner Freunde, gestützt durch die Achtung und das Vertrauen der Collegen, gehoben durch die Liebe und Verehrung begeisterter, dankbarer Schüler besass er Alles, was ein Gelehrter sich nur wünschen kann.

Gerade deshalb macht es sich doppelt schmerzlich fühlbar, dass ein so schönes Leben ein so vorzeitiges Ende finden musste, und um so grösser ist die Zahl jener, die er trauernd zurückliess.

Unter den vielen aber, welche die durch sein Hinscheiden entstandene Lücke schwer empfinden, steht die Physikalische Gesellschaft nicht in letzter Linie.

Seit dem Jahre 1865 zählte er zu ihren Mitgliedern, in der Physikalischen Gesellschaft machte er die ersten Mittheilungen über die Arbeiten, welche schon in jungen Jahren seinen Ruhm begründeten, an den Fortschritten der Physik, deren Herausgabe die Gesellschaft als eine ihrer wichtigsten Aufgaben betrachtet, hat er sich längere Zeit als Mitarbeiter, vorübergehend sogar als Redacteur betheiligt.

Und als er nach der Uebersiedelung von Strassburg zum zweiten Vorsitzenden erwählt war, unterzog er sich diesem Amte mit Eifer und Umsicht, und so wird auch die Physikalische Gesellschaft gleich den vielen anderen, die um ihn trauern, ihm ein dauerndes Andenken bewahren.

V
5
3

1
8
9
4

XU

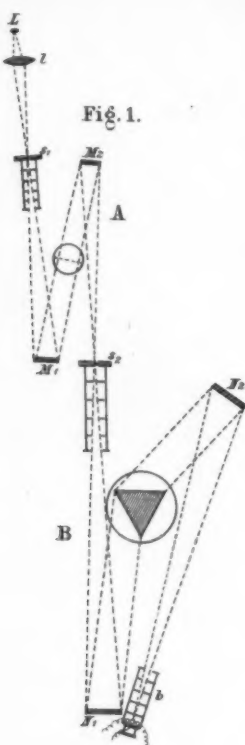
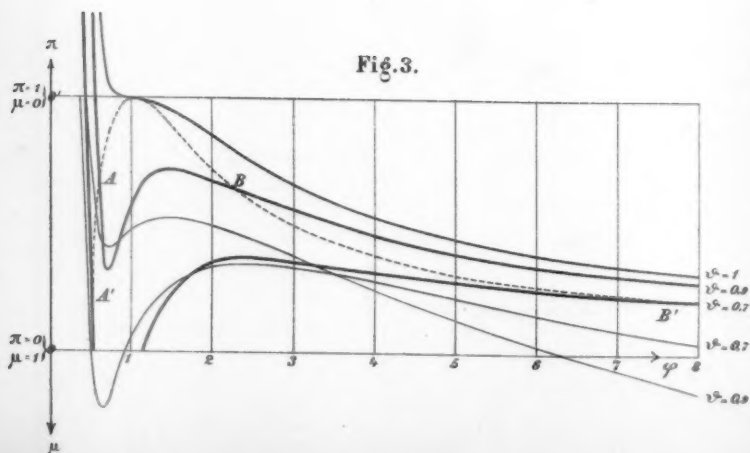
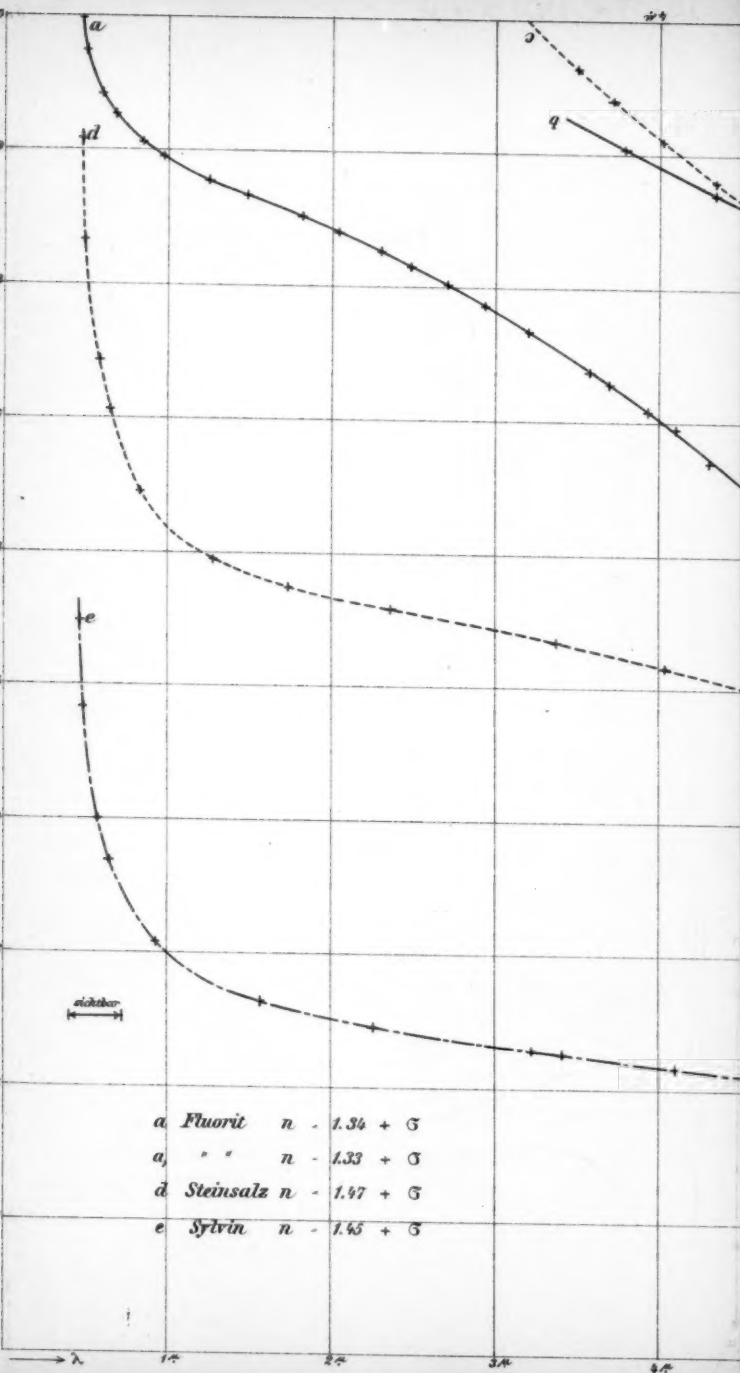


Fig. 1.





Rubens Fig 1-2. Biecke Fig 3.

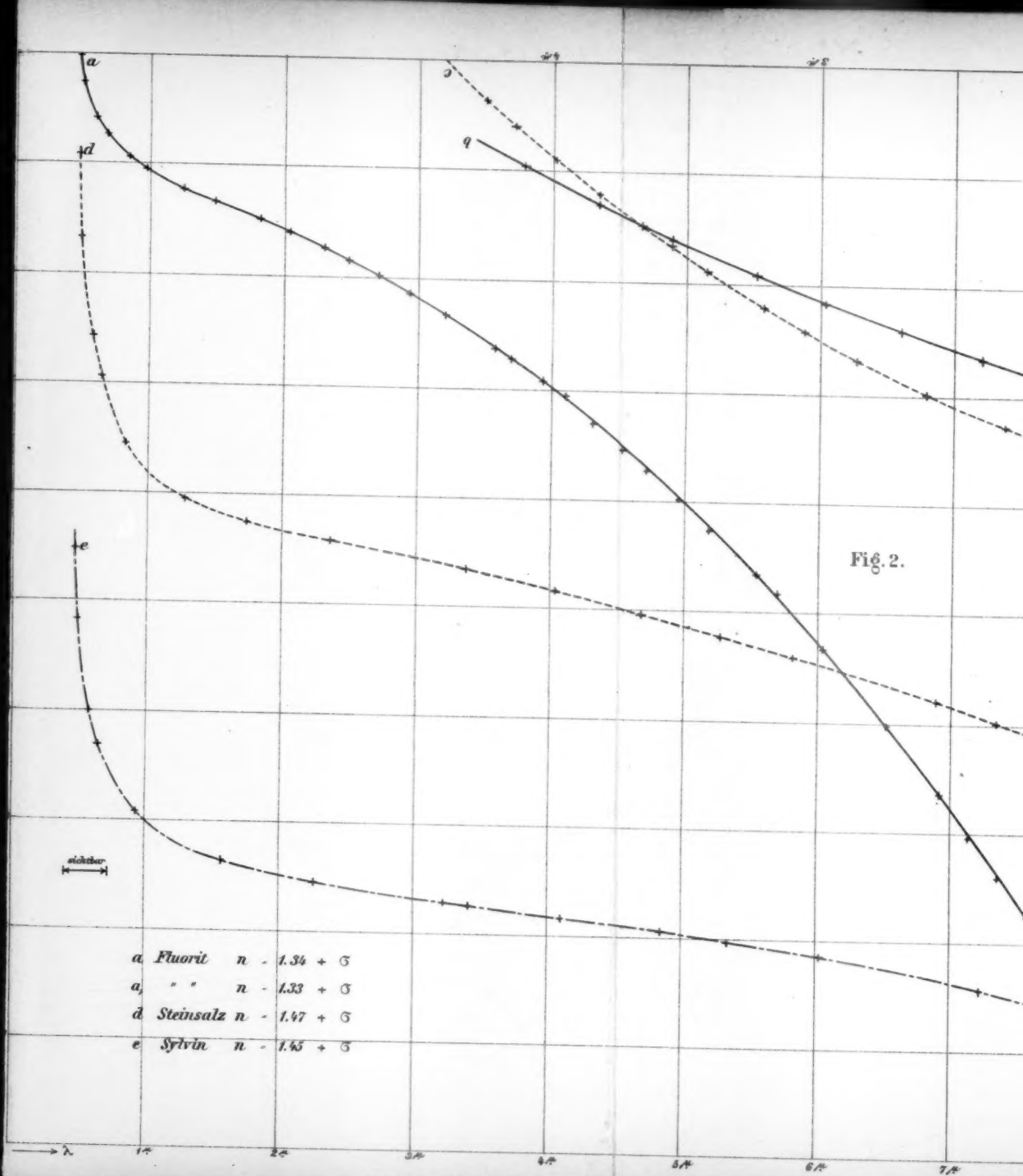
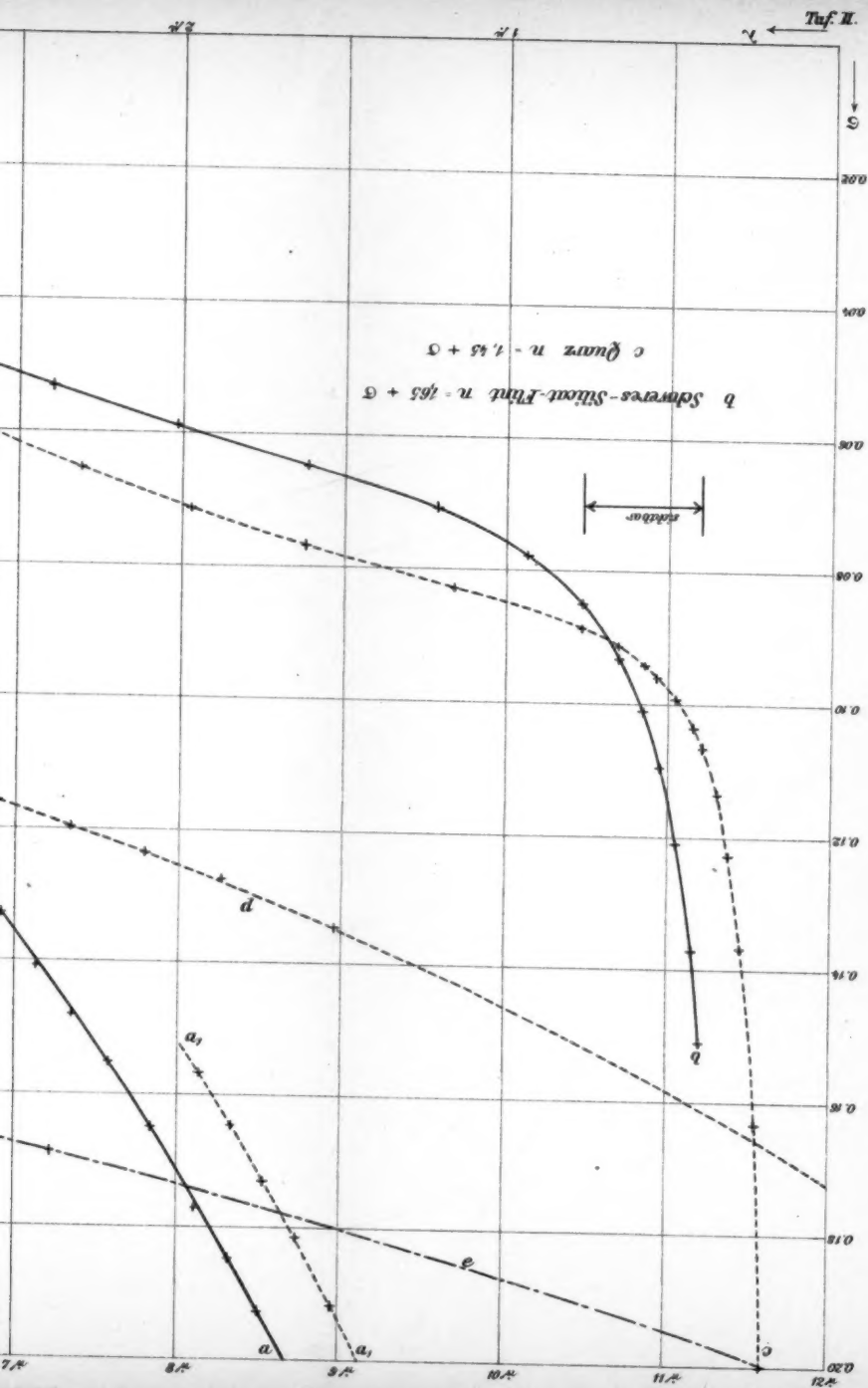
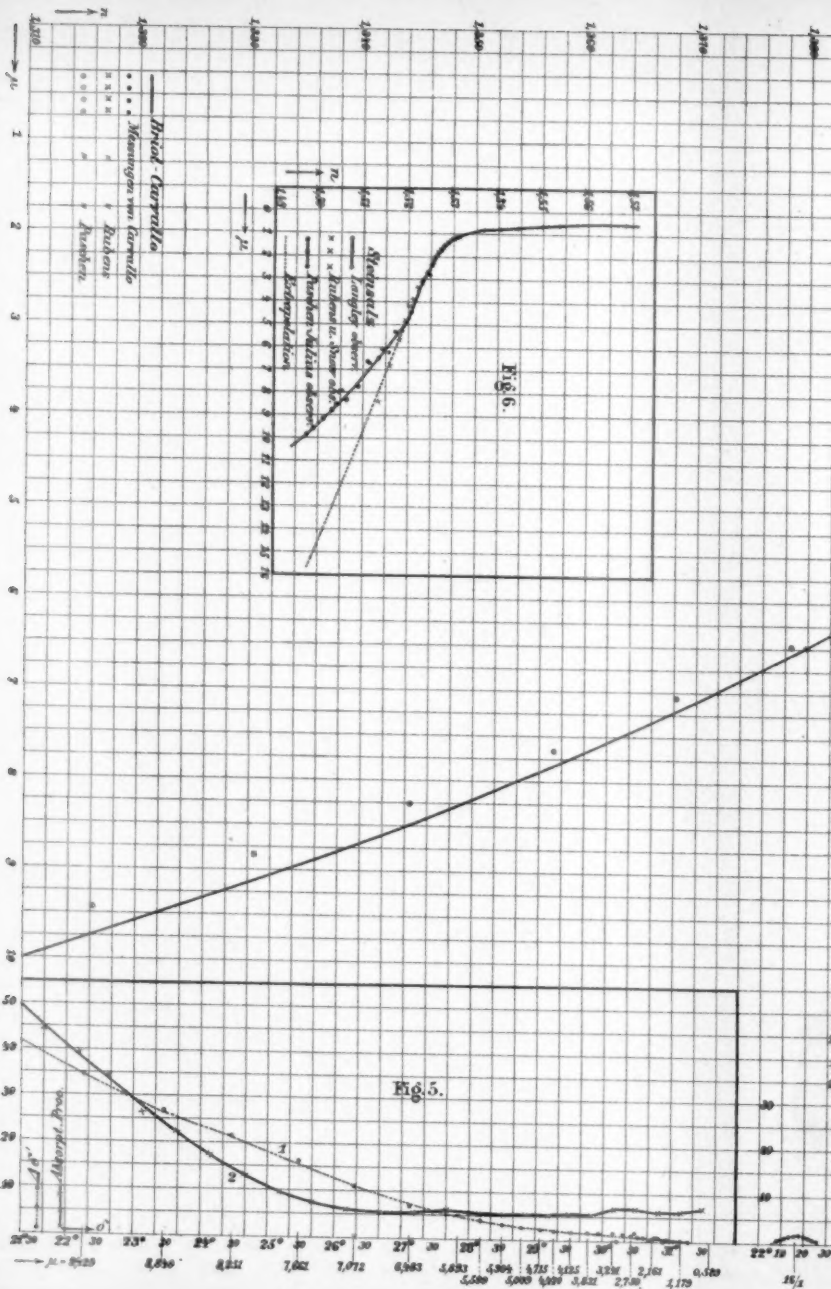
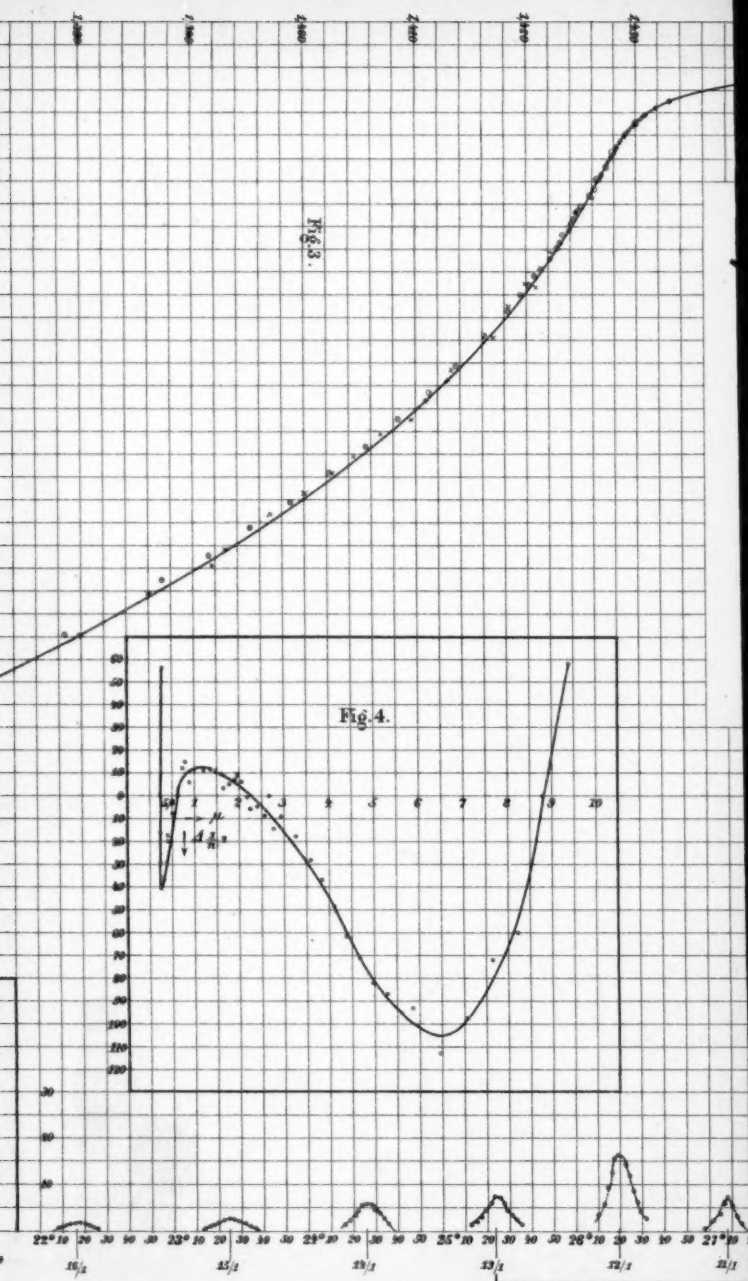


Fig. 2.

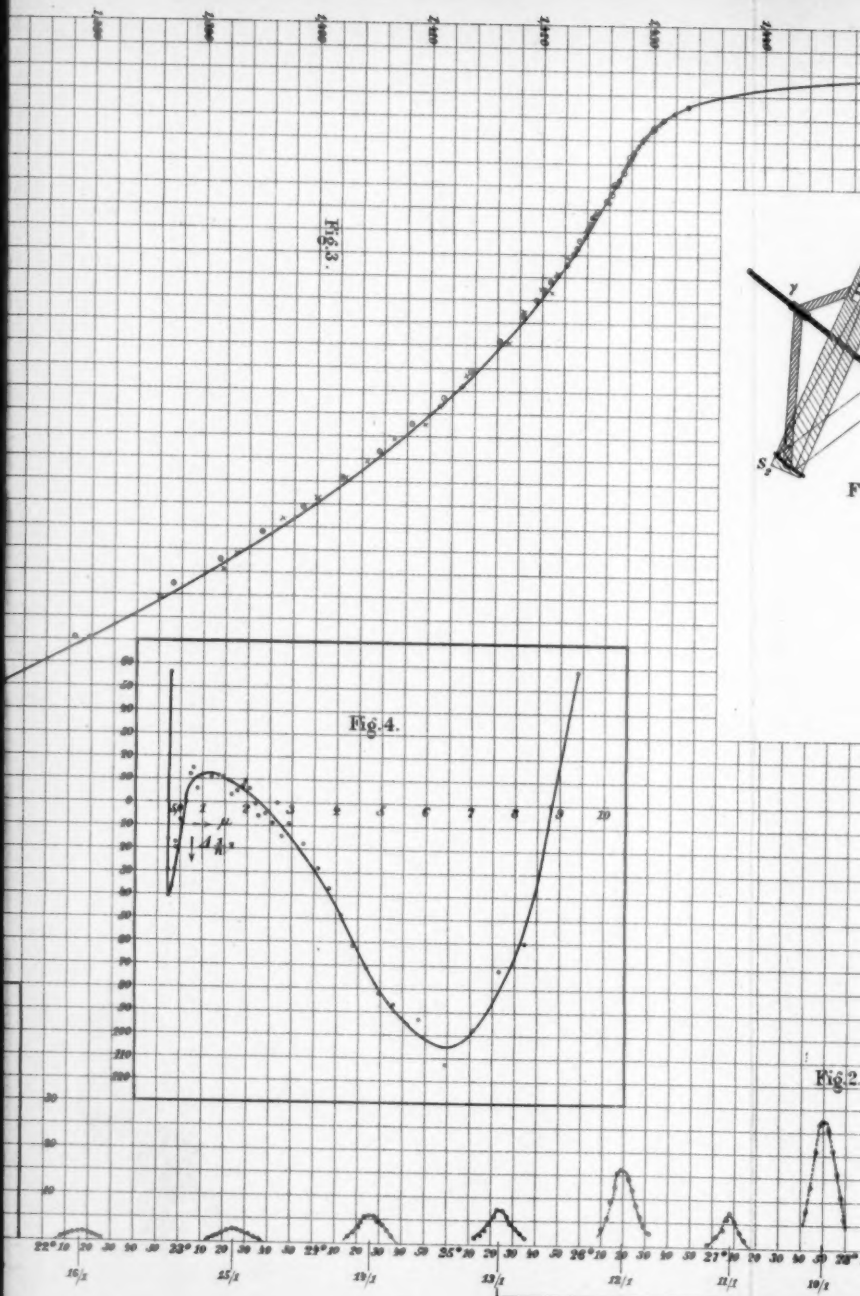




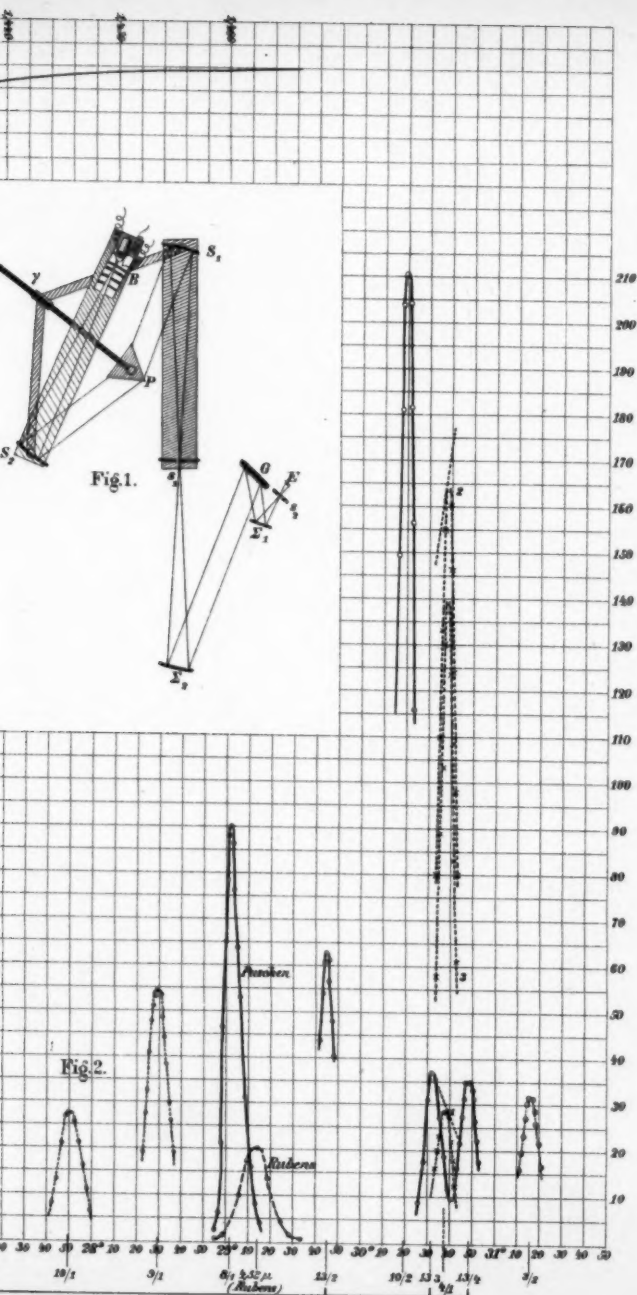


Paschen.

XU



Paschen.



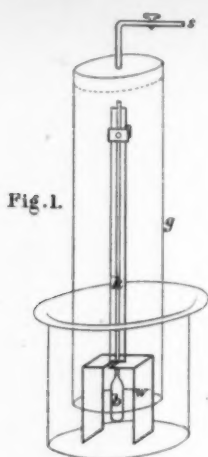


Fig. 2.

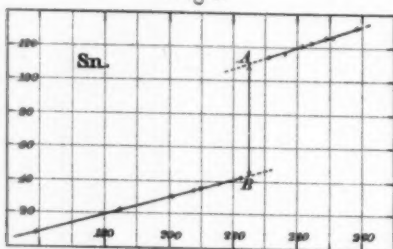


Fig. 3.

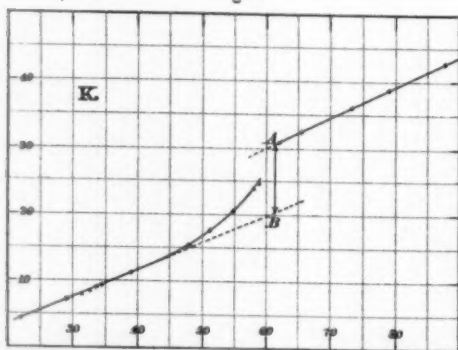


Fig. 4.

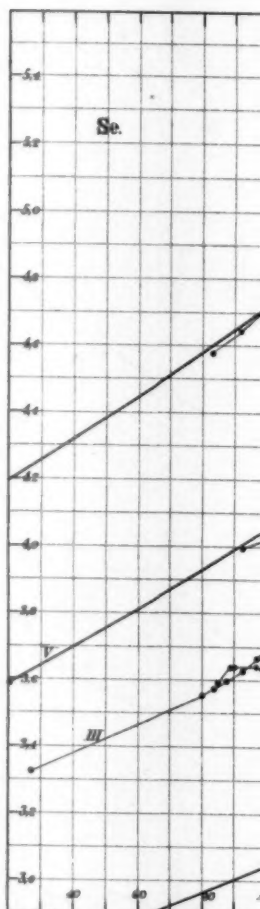
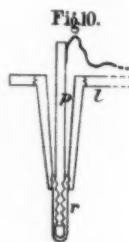
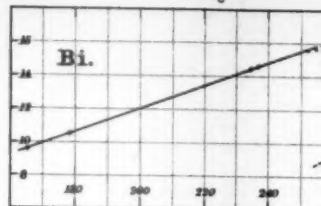


Fig. 4.

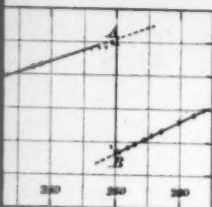


Fig. 6.

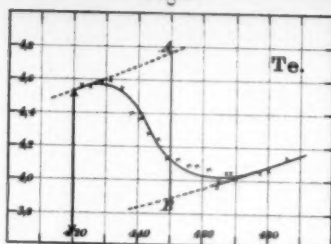


Fig. 8.

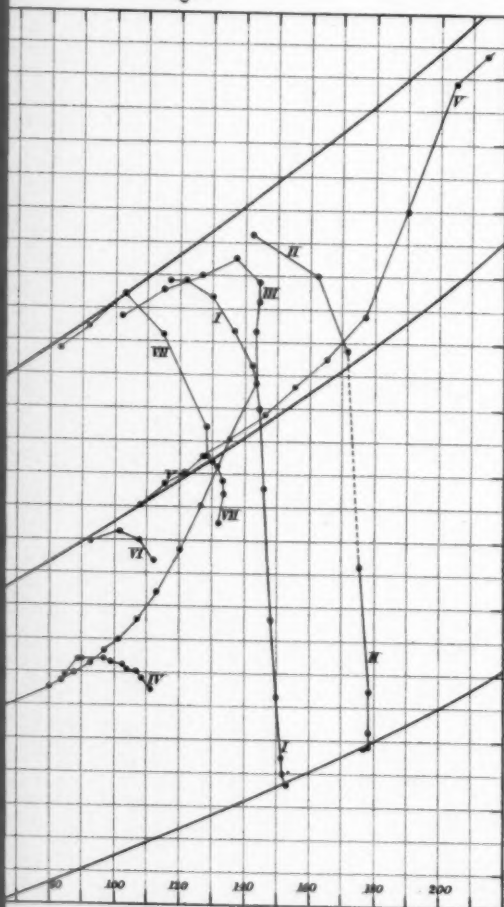
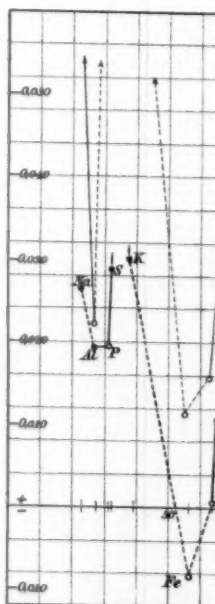
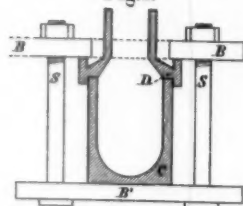


Fig. 5.



Toepler Fig1-10.

Fig. 7.

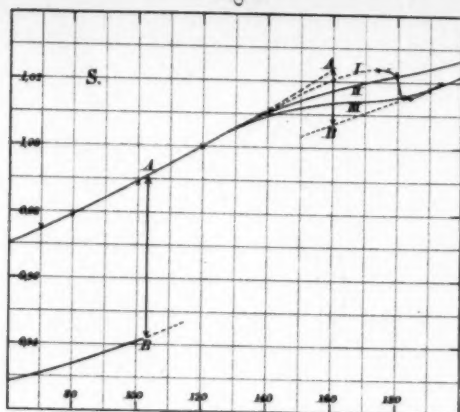
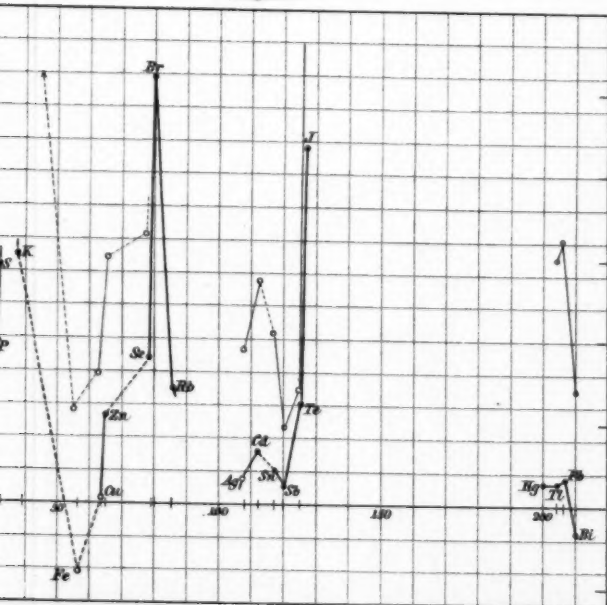


Fig. 9.





Hermann von Helmholtz,

der Altmeister unserer Wissenschaft, weilt nicht mehr unter den Lebenden.

Seinen Namen zu nennen genügt, um die Grösse des Verlustes auszudrücken, welcher die ganze wissenschaftliche Welt und mit ihr die Annalen betroffen hat.